



Universidade Federal de Sergipe

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

ADOLFO HENRIQUE NUNES MELO

**COMUTAÇÃO RESISTIVA POR FILAMENTOS VERTICAIS
EM FILMES FINOS DE ZnO**

ADOLFO HENRIQUE NUNES MELO

São Cristóvão – SE
2016



Universidade Federal de Sergipe

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

ADOLFO HENRIQUE NUNES MELO

**COMUTAÇÃO RESISTIVA POR FILAMENTOS VERTICAIS EM FILMES FINOS
DE ZnO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Sergipe, como parte das exigências do curso de Mestrado em Física, para obtenção do título de “Mestre em Física”.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Andrade Macêdo

**SÃO CRISTÓVÃO
SERGIPE – BRASIL
2016**

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
Núcleo de Pós-Graduação em Física

***“Comutação resistiva por filamentos verticais em
filmes finos de ZnO”***

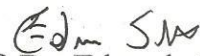
por

Adolfo Henrique Nunes Melo

Dissertação de mestrado **APROVADA** em sessão pública no dia vinte e seis de fevereiro do ano dois mil e dezesseis perante a banca examinadora constituída pelos seguintes professores:


Prof. Dr. Marcelo Andrade Macêdo
(DFI-UFS)


Prof. Dr. Márcio André Rodrigues Cavalcanti de Alencar
(DFI-UFS)


Prof. Dr. Eduardo Kirinus Tentardini
(P²CEM-UFS)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho àqueles que sempre me apoiaram: minha esposa, meu pai, minha mãe, meu irmão, meu orientador, e meus amigos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter criado toda a matéria e energia, dando a nós o universo com essa linda natureza, além, é claro, da oportunidade adorável dos átomos se ligarem aleatoriamente para nos formar e formar nossa magnífica Terra. Agradeço ao meu pai Dr. Henrique por tudo que me ensinou, pela oportunidade de me mostrar que a vida é muito mais que viver, é também conhecer, questionar, explorar, respeitar, e perceber diante da natureza, que a própria natureza nos deixa viver como somos e nos deixa seguir nosso próprio caminho, caindo e levantando num caminho que mesmo sendo cheio de pedras, podemos admirar a beleza do poder da imaginação. Tenho imenso orgulho em saber que possuo metade dos seus cromossomos, meu pai; sei que seus átomos estão reciclando o universo, mas sua presença ainda é constante aqui. Agradeço também a minha mãe Berta por toda educação, pelo ensinamento da ética, moral, dignidade, bondade, e do proveito das oportunidades. Ela me ensinou que nem sempre a razão é o melhor caminho, que nem sempre a ciência dá conta de tudo, mas que devemos muitas vezes recorrer à nossa intuição, nossa esperteza e as nossas emoções, aliás, não precisamos estudar Mecânica Quântica para saber que vamos nos abraçar amanhã, não precisamos estudar Física Estatística para saber que só olhando para um céu carregado vemos que vai chover. Não precisamos estudar Teoria Eletromagnética para saber que um abraço apertado nos aquece e nos protege.

Agradeço ao meu irmão Lucio por sempre me mostrar que dá para aprender muita coisa na prática, que podemos fazer engenhocas elétricas sem conhecer o que é corrente elétrica (ou transistores). Lucio, você me fez imensa companhia ao longo da minha vida, te vi nascer, crescer, e virar um homem. Desejo todo o sucesso para você meu irmão.

Agradeço imensamente a Greice, minha querida esposa, por tudo que me ensinou. Acho que sem você na minha vida eu jamais seria o que sou hoje, pois você me ensinou como ser um homem de verdade, a dar valor as coisas, a dar valor as pessoas, a ser esforçado, a ter perseverança, e pensar à longo prazo, ter sempre objetivos e correr atrás dos meus sonhos sempre pensando em conjunto. Agradeço por colocar juízo na minha cabeça e por ter colocado meus filhos-gatos Bob e Lana na minha vida.

Agradeço imensamente aos meus primos e tios pelos momentos de alegria e descontração, sempre me mostrando que estudar demais nem sempre ajuda a ter melhor sucesso no próprio estudo. Conversar, rir, tomar algumas cervejas e “viajar na maionese”

sempre ajuda a nos motivar, e me motivou a vir com força nesse mestrado e dedicar todos os meus esforços para contribuir de alguma forma para humanidade. Obrigado por acreditarem em mim. D. Judite e Seu Gregório, sem vocês eu não teria essa maravilhosa família, obrigado.

Agradeço, é claro, à Edite que desde pequeno vem me dizendo que eu seria muito inteligente, sempre me incentivando a ser grande. Muito obrigado pela fé em mim, Edite. Agradeço também aos meus padrinhos Jane e Jhon que sempre me guiaram e me apoiaram, principalmente por terem deixando minha mãe feliz nos momentos mais necessitados. Max, muito obrigado por toda minha vida ser aquele cara que nos apoiou, sempre me aconselhando, e sempre presente. A Ana, Junior, Gervásio, agradeço por sempre demonstrarem carinho, atenção e amizade. Sem falar em Maria Elze, D. Vera, Priscila, e as minhas professoras e professores da infância e adolescência.

Agradeço indubitavelmente ao Prof. Dr. Marcelo Andrade Macêdo por ter me aceitado desde a Iniciação Científica e com toda a paciência foi me guiando nos caminhos das pesquisas científicas, sempre me educando a ser independente e correto. Agradeço de forma veemente ao Dr. Daniel Augusto de Andrade Santos por ter sempre me ajudado, e por acreditar em mim; além de me confortar em dizer que errar é normal e faz parte do dia-dia de um físico experimental, mas que devemos sempre dar nosso melhor.

Por último agradeço aos professores Dr. Francisco e Dr. Nelson, e aos meus amigos de mestrado Jeferson, Ariana, Julyanne, Osmar, Samuel, Raiane, Ilza, Janaelson, Francisco, Eduardo, Anselmo, Rafael, incluindo meus colegas de pesquisa Cleverton, Aline, Yvens, Bruna, Buzinaro, e todos aqueles que fazem e fizeram parte desse caminho tortuoso que é o mestrado em Física.

Não esquecendo a mais importante instituição que contribuiu de forma extremamente substancial a este trabalho, agradeço a CAPES todo o apoio financeiro.

RESUMO

As memórias resistivas de acesso aleatório (ReRAM) são uma classe de dispositivos emergentes da nova geração de memórias não voláteis. Muitos pesquisadores vêm dispendo muitos esforços para compreender e desenvolver essas novas memórias por apresentarem estrutura simples metal-isolante-metal (MIM), facilidade de gravação/leitura, alta densidade de armazenamento e baixa potência consumida. A comutação resistiva (CR) é o fenômeno base para o funcionamento dessas memórias, na qual quando uma dada tensão elétrica é aplicada no dispositivo MIM, este pode sofrer a comutação de seu estado de resistência inicialmente isolante (HRS – *High Resistance State*) para um estado de resistência condutora (LRS – *Low Resistance State*). A CR já foi observada em diversos materiais como ZnO, NiO, perovskitas e alguns sólidos eletrolíticos, na qual dois comportamentos típicos foram percebidos: unipolar e bipolar. No comportamento unipolar a comutação é independente da polaridade aplicada, ao passo que no comportamento bipolar há essa dependência. No entanto, ainda não é bem conhecida a influência do meio isolante no tipo de comportamento ou como as propriedades cristalinas do isolante podem favorecer um comportamento ou outro. Dessa forma, neste trabalho foram construídos, através de um sistema de *sputtering*, dispositivos com estrutura Pt/ZnO(*t*)/ITO e Pt/ZnO(*t*)/Pt sobre substratos de vidro, onde *t* foi o tempo de deposição da camada de ZnO que variou de 3 min a 3 h. Medidas de DRX foram realizadas mostrando que a cristalinidade das amostras cresceu com o tempo de deposição para $t > 30$ min, porém os dispositivos com $t < 30$ min nenhum plano cristalino foi observado. O comportamento da CR de todos os dispositivos indicou que a comutação de HRS para LRS se deu por criação de filamentos condutores baseados em vacâncias de oxigênio, conectando os eletrodos. Foi observado que não houve influências significativas do eletrodo inferior em relação ao valor da tensão de formação filamentar. Em todos os dispositivos o processo de destruição dos filamentos foi baseado no efeito Joule, na qual o caminho condutor foi destruído de forma permanente causando danos estruturais no interior da matriz do ZnO. As análises mostraram que os comportamentos da CR dependeram da qualidade da matriz do ZnO, na qual valores adequados de vacâncias de oxigênio se fazem necessários para o bom desempenho em memória resistiva.

Palavras-chave: Comutação Resistiva, Memória Resistiva, ZnO

ABSTRACT

The resistive random access memories (ReRAM) are a class of emerging devices of the new generation of non-volatile memories. Many researchers have been providing many efforts to understand and develop these new memories by presenting simple metal-insulator-metal structure (MIM), easy of read / write, high storage density and low power consumption. The resistive switching (RS) is the basic phenomenon for the functioning of these memories, in which when a given voltage is applied to the MIM device, it may suffer the switching from initial insulating resistance state (HRS - High Resistance State) to a conductor resistance state (LRS - Low resistance state). The RS has been observed in various materials such as ZnO, NiO, perovskites and some solid electrolyte, in which two typical behaviors were observed: unipolar and bipolar. The unipolar switching behavior is independent of the applied polarity, while the bipolar behavior is not dependent. However, the influence of the insulating medium at kind behavior has not been known yet or how the insulating properties of the crystal may favor one or other behavior kind. Thus, in this study were constructed devices with structure Pt/ZnO(t)/ITO and Pt/ZnO(t)/Pt on glass substrates, where t is the deposition time of the ZnO layer varying from 3 min to 3 h. XRD measurements were performed showing that the crystallinity of the samples increased with the deposition time $t > 30$ min, however, the devices with $t < 30$ min no diffraction peak was observed. The RS behavior of all devices indicated that the switching from HRS to LRS was given by creation of conducting filaments based on oxygen vacancies, connecting the electrodes. It was observed that there was no significant influence of the lower electrode from the value of the filament forming voltage. In all devices the process of destruction of the filaments was based on the Joule effect, in which the conductive path is permanently destroyed that caused structural damage inside the ZnO matrix. The analyses showed that the behavior of RS was quality dependent of ZnO matrix, where appropriate values of oxygen vacancies are necessary for better performance in resistive memory.

Keywords: Resistive Switching, Resistive Memories, ZnO

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 – Geometrias (a) capacitor e (b) planar dos dispositivos de comutação resistiva. A letra “M” representa os eletrodos e a letra “I” o meio dielétrico. Ao aplicar um campo elétrico externo, inúmeros filamentos crescem, contudo quando um caminho condutor é inteiramente formado a corrente elétrica fluirá por ele, e assim os outros param de crescer [4]. 4
- Figura 2 - Comportamento unipolar (a) e bipolar (b) da comutação resistiva. As linhas vermelhas representam o sistema no estado de alta resistência (OFF) e a linha verde o estado de baixa resistência (ON). CC representa o limite de corrente (*current compliance*) usado para proteção do dispositivo [4]. 5
- Figura 3 - Junção semiconductor/metal. (a) metal separado do semiconductor por uma região de vácuo, o nível de Fermi do metal está energeticamente abaixo do nível de Fermi do semiconductor. (b) logo após o contato, começa a se formar a camada de depleção. (c) após o equilíbrio os níveis de Fermi se coincidem e a camada de depleção está formada, dando origem a barreira de Schottky [31]. 7
- Figura 4 - Imagens de MEV do dispositivo ZnO/PCMO/ITO/vidro. (a) vista planar, *inset*: esquema do dispositivo; (b) seção transversal [7]. 8
- Figura 5 - Curva característica I - V da amostra ITO/ZnO/PCMO/ITO: (a) 1º ciclo, (b) 50º, 150º e 250º ciclo [7]. 9
- Figura 6 – Sistema Pr/TiO₂/Ti. TE - eletrodo superior (*top electrode*); BE - eletrodo inferior (*bottom electrode*). A interface superior possui contato tipo Schottky, e a inferior possui contato Ôhmico. No contato inferior ocorre a migração de vacâncias de oxigênio, deixando nesse contato TiO_{2-x} [33]. 9
- Figura 7 - Esquema do dispositivo Pt (380 nm)/PCMO (150 nm)/Pt (350 nm)/MgO [34]. 10
- Figura 8 – Ciclo histerético I - V . As setas indicam a direção de varredura. No *inset* está mostrada uma ampliação ao redor de 0 V [34]. 11
- Figura 9 – Logaritmo das curvas I - V da região positiva (a) e negativa (b). As setas indicam o sentido de varredura. A linha tracejada corresponde a $I \propto V$ e a linha sólida a $I \propto V^2$ [34]. ... 11
- Figura 10 – Esquema do dispositivo Cu/ZnO/Cu/ZnO/Pt. À esquerda está a imagem obtida por MEV da seção transversal do dispositivo [35]. 12
- Figura 11 – Comutação resistiva e o mecanismo de condução para o dispositivo Cu/ZnO/Cu/ZnO/Pt. (a) escala semi logarítmica da histerese I - V e (b) escala *log-log* da curva I - V . As setas indicam a sequência de varredura da tensão. Em vermelho está destacado o processo de formação [35]. 12
- Figura 12 – Histerese I - V da estrutura em sanduíche Au/PCMO/Pt com tratamento térmico (*annealing*) auxiliado com O₂ e sem tratamento térmico. As setas indicam a sequência de varredura. No *inset* se encontra a razão de resistência (R_H/R_L) para o dispositivo com e sem tratamento térmico [15]. 14

Figura 13 – Histerese I - V (esquerda), e $\log|I|$ - V (direita) do dispositivo $\text{Ag/CeO}_2/\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$. Setas indicam a direção de varredura [14]. 14

Figura 14 – Diagrama esquemático de uma junção FTJ, que consiste de dois eletrodos separados por uma barreira ferroelétrica nanométrica. E_{gap} é a energia da banda proibida (*band gap*), E_F é a energia de Fermi, V é a tensão aplicada, t é a espessura da barreira [19]. . 15

Figura 15 – Curva I - V de um filme ferroelétrico. $\pm V_c$ é o valor da tensão coercitiva. A orientação da polarização é paralela ao campo elétrico aplicado E , porém no estado de baixa resistência a polarização é orientada contra E . Uma inversão de da resistência é observada em 0 V apesar de nada ocorrer com a junção FTJ. O estado de HRS comuta para LRS e vice-versa, devido a direção do campo elétrico reverso aplicado em $V = 0$ [18]. 16

Figura 16 – Ilustração esquemática da seção transversal da junção metal-ferroelétrico-metal fabricado sobre o substrato de SrTiO_3 [39]. 17

Figura 17 – Histerese I - V do filme $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$ (6 nm). A comutação ocorre em $V = +0,86$ V e $V = -0,54$ V. A simetria está associada a diferentes funções trabalho nas interfaces $\text{Pt}/\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$ e $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3/\text{SrRuO}_3$. A resistência no estado HRS foi 4,3 k Ω e no estado LRS 1,1 k Ω (razão ao redor de 4) [39]. 17

Figura 18 – (a) Imagem de MET do dispositivo $\text{Ag}/\text{SiO}_2/\text{Pt}$ construído em geometria planar; o *inset* mostra esquematicamente a arquitetura do dispositivo. (b) Imagem MET do dispositivo após o processo de formação (setas indicam os inúmeros filamentos sendo formados). (c) Filamentos destruídos após a inversão da polaridade. (d) Curva I - t durante o processo de formação. (e) Curva I - t no processo de RESET. (f) Esquema do crescimento do filamento condutor mostrando a redução dos íons de Ag. (g) Esquema da formação filamentar. (h) Reconstrução dos filamentos, SET. (i) RESET com destruição novamente dos filamentos. (j) e (k) Curvas I - t do SET e RESET. A barra de escala possui 20 nm [20]. 18

Figura 19 – Imagem MEV do dispositivo em estrutura planar $\text{Pt}/\text{CuO}/\text{Pt}$ após o processo de formação [23]. 19

Figura 20 – (a) Imagem de microscopia óptica do dispositivo $\text{Au}/\text{SrTiO}_3/\text{Au}$ na geometria planar. Três segmentos estão apresentados: (esquerda e direita) próximo aos eletrodos, e a região central. Bolha de gás aparece sob o eletrodo da direita. (b) Mapa da condutividade do filamento condutor medido por AFM utilizando cantilever condutor [22]. 20

Figura 21 – (a) Esquema ilustrativo do procedimento de gravação e leitura do cantilever condutor do AFM (geometria tipo capacitor). (b) Curva I - V do dispositivo, mostrando a comutação entre os estados ON e OFF. (c) Mapa de condutividade na superfície do filme fino de SrTiO_3 ; *inset*: condutividade de um único caminho condutor. (d) Medida de resistência em linha reta entre os pontos A e B, passando por um caminho condutor (n_1) e outro caminho condutor (n_{15}), mostrando que a região central apresenta menor resistência que o filme (contorno) [22]. 21

Figura 22 – (a) Ilustração esquemática da visão lateral do dispositivo com eletrodos de Au e Ag. (b) Dispositivo sem aplicação de tensão. (c) e (d) Crescimento em forma de dendritos após aplicação da tensão mostrando o crescimento dos filamentos. (e) e (f) Filamentos formados [41]. 22

Figura 23 - (a) O painel superior apresenta um filamento de Ag na estrutura Ag/Ag-Ge-Se/Ni, o painel inferior mostra a simulação do filamento. (b) O painel da esquerda apresenta o filamento de Ag no sistema Ag/H₂O/Pt, o painel da direita mostra a simulação do crescimento do filamento. Ambas as imagens são para isolantes amorfos. (c) e (d) Filamentos num filme fino monocristalino de SrTiO₃ e num filme fino policristalino de NiO, respectivamente [42].....23

Figura 24 – Diagrama esquemático da migração das vacâncias e do crescimento do filamento condutor, vindo do eletrodo de TiO₂, neste exemplo [42].25

Figura 25 – (a) Imagem 3D de AFM das nano-ilhas de ZnO. (b) Esquema da utilização do cantilever condutor do AFM para as medidas *I-V* [43].25

Figura 26 – Característica bipolar da CR de filmes finos de ZnO (a) sob um limite de corrente CC = 10 nA; (b) CC variando de 100 nA a 10 μ A; (c) CC = 100 μ A e 1mA. Em (a) comportamento bipolar de início, (b) auto retificador bipolar e (c) CR comum [43].26

Figura 27 – Ilustração esquemática do mecanismo de CR induzida por AFM nas nano-ilhas de ZnO/Si. (a) Esta inicial mostrando a dispersão das vacâncias. (b) Após a aplicação de um campo elétrico, as vacâncias de oxigênio migram para no sentido do campo aplicado. (c) Comportamento bipolar da migração das vacâncias de oxigênio (adaptado de [43]).26

Figura 28 – Estrutura hexagonal compacto do tipo wurtzita do ZnO. A esfera vermelha representa o átomo de oxigênio e a esfera amarela representa o átomo de zinco [48].27

Figura 29 – Curva *I-V* do filme fino de ZnO (90 nm) depositado sobre Pt/Ti/SiO₂/Si através de PLD [50].28

Figura 30 – (a) Curva *log-log* de *I-V* do ZnO no estado LRS. (b) Curva *log-log* de *I-V* do ZnO no estado HRS [50].29

Figura 31 – (a) DRX da amostra de ZnO depositado sobre Pt/Ti/SiO₂/Si. (b) Imagem de MEV da seção transversal da amostra. (c) Comportamento *I-V* unipolar do dispositivo na geometria tipo capacitor Pt/ZnO/Pt, na qual 10 ciclos +V e – V foram analisados. (d) Escala *log-log* da curva *J-E* [52].30

Figura 32 – (a) AFM e espectro RBS do filme fino de ZnO. A área de varredura é de 5 x 5 μ m². (b) Comutação resistiva do dispositivo Pt/ZnO/Pt com diversas concentrações de oxigênio. (c) Distribuição estatística da tensão de formação; inset: esquema do dispositivo Pt/ZnO/Pt/Ti/SiO₂. (d) Distribuição cumulativa da tensão de SET e de RESET para diferentes concentrações de oxigênio (adaptado de [53]).31

Figura 33 – (a) Comutação resistiva apresentando comportamento unipolar para os dispositivos (Pt, Au, Cr e Al)/ZnO/Pt em geometria tipo capacitor. As linhas pontilhadas representam o estado HRS e as linhas contínuas, o estado LRS [53].33

Figura 34 – (a) Micrografia obtida por MEV da seção transversal da amostra de ZnO crescida a 400 °C. (b) Esquema do dispositivo tipo capacitor com arquitetura Pt/ZnO/Pt/Ti/SiO₂/Si. Curva *I-V* das amostras crescidas a (c) 300 °C, (d) 400 °C e (e) 500 °C [55].34

Figura 35 – Esquema representativo da pulverização catódica (*sputtering*). Íons de argônio (Ar^+) (bolas azuis) são acelerados por uma diferença de potencial em direção ao catodo, ao qual colidem com a superfície do alvo ejetando átomos do material (bolas verdes e amarelas). Durante essas colisões, ocorre aquecimento causando picos térmicos. Átomos ejetados podem reagir quimicamente durante a deposição [57].....35

Figura 36 – Ilustração do sistema de *magnetron sputtering*, na qual átomos de Ar são ionizados por elétrons aprisionados pelo campo magnético, e acelerados pelo campo elétrico atingindo a superfície de um alvo, causando a ejeção de átomos de Zn (como exemplo). O substrato onde o filme fino será depositado, neste esquema, está posicionado acima catodo [59].36

Figura 37 – Sistema de *magnetron sputtering* da AJA International do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Sergipe. (A) Câmara de deposição. (B) *Load-lock* para transporte de substratos para dentro da câmara de deposição. (C) Barômetro. (D) Controle digital. (E) Chaves de ligar e desligar o equipamento e as bombas de vácuo. (F) Controle analógico. (G) Bomba de vácuo da câmara de deposição.37

Figura 38 – Fotografia do forno tubular de fabricação própria, utilizado para tratamentos térmicos até 800 °C. (a) botão on/off para ligar o controlador do forno; (b) controle manual de taxa de aquecimento por pulsos de tensão; (c) chaves de seleção de temperatura; (d) torneira para entrada de gás O_2 ; (e) tubo de cobre para conduzir o gás para o interior do forno; (f) forno; (g) termopar; (h) reostato para controle da tensão aplicada nas resistências de aquecimento no interior do forno; (i) cilindro de gás oxigênio.38

Figura 39 - Difratômetro Rigaku 2000/PC do Departamento de Física na Universidade Federal de Sergipe. A ampliação destaca o posicionamento da saída dos raios X, da amostra e do detector [60].....39

Figura 40 - Espectro de raios X emitidos com alvo de molibdênio em função da tensão aplicada [61].40

Figura 41 – Representação esquemática do feixe de raios X incidente ao plano cristalino e do feixe de raios X difratado [62].....41

Figura 42 - Espectrofotômetro Senterra da Bruker localizado no Núcleo de Petróleo e Gás de Sergipe na Universidade Federal de Sergipe.42

Figura 43 – Diagrama esquemático ilustrando as transições básicas do espelhamento Stokes, Rayleigh e anti-Stokes. Na qual, νT é um modo Raman ativo.....43

Figura 44 – Representação dos modos vibracionais: L (longitudinal), T (transversal), A (acústico), O (ótico). A seta a esquerda indica a direção de propagação da radiação incidente [60].44

Figura 45 – Esquema do dispositivo Pt/ZnO/Pt. O eletrodo superior de Pt em forma de seta, foi utilizado para as tensões de operação. O eletrodo de baixo de Pt (80nm) foi mantido aterrado.44

- Figura 46 – Fonte de tensão-corrente utilizada para as medidas elétricas do modelo Keysight B2901A da Agilent.....45
- Figura 47 - Padrões de difração de raios X das amostras de ZnO (3h-3min)/ITO, de uma amostra de ZnO(30min)/vidro e do substrato de ITO. O padrão ICSD do ITO não foi inserido para evitar uma figura sobrecarregada.....46
- Figura 48 – MEV da amostra ZnO(12min)/ITO obtida com uma amplificação de 10 mil vezes e tensão de aceleração dos elétrons de 30 kV. No *inset* está mostrado o EDS, na qual a tensão de aceleração dos elétrons foi mantida em 15 kV. Uma camada de 20 nm foi adicionada superficialmente à amostra para escoar os elétrons e não acumular carga na superfície da amostra.47
- Figura 49 – Primeira varredura do dispositivo Pt/ZnO(3h)/ITO. Inicialmente o dispositivo se encontra no estado HRS (OFF) comutando para o estado LRS (ON) em ~3,5 V, processo denominado de SET ou de processo de formação.....48
- Figura 50 – Curva *I-V* do teste bipolar para o dispositivo Pt/ZnO(3h)/ITO. Setas indicam o sentido da varredura, 0 V → 5 V → desligado → 5 V → -10 V → desligado → -10 V → 20 V.49
- Figura 51 – Curva *I-V* do teste unipolar do dispositivo Pt/ZnO(3h)/ITO com aumento gradual do limite de corrente (CC) para induzir o RESET.....50
- Figura 52 – Curva *I-V* do teste bipolar do dispositivo Pt/ZnO(2h)/Pt. As setas indicam o sentido da varredura da tensão.52
- Figura 53 – Curvas histeréticas *I-V* dos testes bipolares nos dispositivos Pt/ZnO(*t*)/ITO, onde (a) *t* = 1h, (b) *t* = 30 min, (c) *t* = 12 min, (d) *t* = 9 min, (e) *t* = 3 min. As setas indicam o sentido da varredura. As linhas pretas ilustram o processo de formação onde o SET é observado. Após o SET o dispositivo se encontra do estado condutor (linha vermelha) de baixa resistência (LRS). Para o dispositivo com *t* = 9 min um teste de resistência foi realizado no intuito de se verificar o quanto o coeficiente angular poderia variar conforme quedas na corrente fossem detectadas. Após o processo de formação a tensão foi varrida negativamente (LRS 1) no dispositivo com *t* = 9 min, e no momento em que uma diminuição da corrente foi observada em torno de 6 V, o equipamento foi desligado e varrido novamente no sentido negativo (LRS 2), e de mesma forma, ao se observar outra diminuição da corrente (~7 V) o equipamento novamente foi desligado. O mesmo teste foi realizado em LRS 3 e LRS 4, quando houve o RESET.53
- Figura 54 – Testes unipolares dos dispositivos Pt/ZnO(*t*)/ITO, onde (a) *t* = 1h, (b) *t* = 30 min, (c) *t* = 12 min, (d) *t* = 9 min, (e) *t* = 3 min. As setas indicam o sentido da varredura.56
- Figura 55 – Curvas *I-V* do dispositivo Pt/ZnO(30min)/ITO após o processo de RESET.....57
- Figura 56 - Padrões de difração de raios X das amostras de ZnO (3h-3min)/Pt, e do substrato Pt(80nm)/Pt.....58
- Figura 57 - Curvas histeréticas *I-V* dos testes bipolares nos dispositivos Pt/ZnO(*t*)/Pt, onde (a) *t* = 3 h, (b) *t* = 2 h, (c) *t* = 1 h, (d) *t* = 30 min, (e) *t* = 12 min, (f) *t* = 3 min. As setas indicam o

sentido da varredura. Com exceção de (a), em todos os dispositivos a tensão foi varrida positivamente para observação do processo de formação. Nos dispositivos (b), (c), (d) e (f), após o RESET, a tensão foi varrida novamente no sentido positivo para observar a possível comutação para o estado LRS novamente. No *inset* em (f) está uma ampliação da região de baixas tensões para demonstrar o processo de formação.60

Figura 58 - Tensão de SET em função do tempo de deposição da camada de ZnO para os dispositivos com substratos de Pt e de ITO nos testes bipolares.....61

Figura 59 – Teste bipolar do dispositivo Pt/ZnO(9min)/Pt. As setas indicam o sentido da varredura iniciando do estado LRS em 0 V, seguindo até o processo de RESET em -12 V, concluindo a varredura de -20 até 20 V. *Inset* mostra uma ampliação da região de baixas tensões.62

Figura 60 – Curvas *I-V* dos testes unipolares para os dispositivos Pt/ZnO(*t*)/Pt, onde (a) *t* = 3h, (b) *t* = 2h, (c) *t* = 1h, (d) *t* = 30 min, (e) *t* = 12 min, (f) *t* = 9 min, e (g) *t* = 3 min. No *inset* em (f) e (g) está uma ampliação da região de baixas tensões.....64

Figura 61 – Fotografia do dispositivo Pt/ZnO(3min)/ITO. (a) Queima do dispositivo durante a aplicação de corrente na ordem de 150 mA; (b) filme fino de ZnO(3min) depositado sobre ITO; (c) substrato de ITO/vidro.....66

Figura 62 – Espectroscopia Raman da amostra de ZnO em forma de pastilha. Picos de espalhamento Raman foram identificados sendo relativos aos modos vibracionais da rede de ZnO (E2 low, A1 (TO), E1 (TO), E2 high, A1 (LO), E1 (LO)), dois picos de espalhamento Raman não foram possíveis de identificação (asteriscos). As linhas vermelhas são guias para os olhos.67

Figura 63 – Espectro Raman da amostra de ZnO em pastilha cerâmica sem tratamento térmico e com tratamento térmico. A região dos picos relativos aos modos vibracionais A1 (LO) e E1 (LO) associados às vacâncias de oxigênio está ampliada no *inset*.68

Figura 64 – Curva *I-V* do dispositivo Pt/ZnO(3h)/Pt. O processo de formação, RESET e o estado HRS podem ser observados.....69

Figura 65 – Curva *I-V* do dispositivo Pt/ZnO(3h)/ITO tratado termicamente a 500 °C por 3h. Setas indicam o sentido da varredura da tensão.70

Figura 66 – Curva de retenção do estado de resistência para o dispositivos Pt/ZnO(3h)/ITO em função do tempo.71

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	viii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 OS COMPORTAMENTOS DA COMUTAÇÃO RESISTIVA.....	4
2.1.1 O MODELO DE CARGA/ARMADILHA	6
2.1.2 O MODELO DA INJEÇÃO DE CARGAS	13
2.1.3 O MODELO DA FERROELETRICIDADE.....	15
2.1.4 O MODELO FILAMENTAR	18
2.2 A MIGRAÇÃO CATIONICA.....	22
2.3 A MIGRAÇÃO ANIÔNICA	24
2.4 A COMUTAÇÃO RESISTIVA EM FILMES FINOS DE ZnO	26
3 MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS	35
3.1 DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS	35
3.1.1 SPUTTERING.....	35
3.1.2 DEPOSIÇÃO DOS FILMES FINOS DE ZnO	37
3.2 TRATAMENTO TÉRMICO	38
3.2.1 TRATAMENTO TÉRMICO NO FORNO TUBULAR	38
3.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)	39
3.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN	41
3.5 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA.....	44
3.5.1 OBTENÇÃO DAS CURVAS I-V.....	44
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	46
4.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X DOS FILMES FINOS DE ZnO/ITO	46
4.2 COMUTAÇÃO RESISTIVA NOS DISPOSITIVOS DE Pt/ZnO/ITO	48
4.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X DOS FILMES FINOS DE ZnO/Pt.....	58
4.4 COMUTAÇÃO RESISTIVA NOS DISPOSITIVOS DE Pt/ZnO/Pt.....	59
4.5 TRATAMENTO TÉRMICO NOS DISPOSITIVOS	68
5 CONCLUSÕES	72
6 PERSPECTIVAS FUTURAS	74
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	76

1 INTRODUÇÃO

Em 1971 Chua descreveu em seu artigo um quarto elemento passivo de um circuito elétrico além dos usuais resistores, capacitores e indutores: o *memristor*, que é uma contração de *memory* com *resistor*. Uma classe de *memristor* são as memórias resistivas, nas quais é possível alterar e manter o estado de resistência interna ao se aplicar um campo elétrico externo.

Os *memristors* já foram observados a cerca de 200 anos, contudo a teoria só foi desenvolvida por volta de 40 anos atrás, e só com Strukov *et al.* que a interação teoria-experiência foi estabelecida. Foi a partir dos anos de 1960 com os avanços em tecnologia de filmes finos, que foi possível a aplicação de altos campos elétricos em estruturas ultrafinas e observar o comportamento de forma mais pronunciada do efeito de memória resistiva através da obtenção de filmes com estrutura (MIM) *metal/isolante/metal*.

Dispositivos nessa estrutura (MIM) apresentam o fenômeno de comutação resistiva (CR), ou seja, uma alteração não volátil de sua resistência ocorre quando estimulado eletricamente. O metal nesses dispositivos pode denotar qualquer material condutor de elétrons, e o isolante normalmente se refere a um material condutor iônico, frequentemente sendo um óxido binário, na qual o elemento metálico é um metal de transição.

Há diversas possibilidades nessas estruturas, como por exemplo, o “I” pode pertencer a uma grande faixa de óxidos binários e compostos calcogenóides, enquanto que o “M” pode ser vários tipos de condutores eletrônicos, inclusive não metais como o ITO – *idium tin oxide* - que apresenta alta condutividade elétrica. Desde 1962, alguns óxidos isolantes foram estudados em estruturas MIM apresentando a comutação resistiva histerética tais como ZrO_x , NbO_x , CuO_x , ZnO_x , AlO_x , ou mesmo SrTiO_3 , BiFeO_3 [2,5]. No entanto, o mecanismo de comutação resistiva ainda não é muito bem compreendido e, portanto, há algumas propostas para explicar esse processo como explicado por Waser e Aono (2007).

O modelo predominantemente mais aceito em estruturas com óxido binário é a formação e destruição de filamentos, ou seja, o modelo do “filamento condutor”. Um caminho condutor é criado no interior do material isolante quando certa tensão elétrica é aplicada, o então chamado “processo de formação” ou SET. Essa criação ocorre devido a migrações iônicas no interior do isolante. Uma dessas migrações é a aniônica, na qual átomos de

oxigênio migram em direção ao ânodo, deixando para trás um caminho de cátions. Esses cátions capturam os elétrons vindos do cátodo e se reduzem, formando assim um caminho condutor no interior do material isolante. Neste momento o dispositivo comuta do estado de alta resistência elétrica (HRS – *High Resistance State*) – ou estado OFF, para o estado de baixa resistência (LRS – *Low Resistance State*) – ou estado ON. Para retornar ao estado original de alta resistência, é necessário destruir os filamentos formados por meio da aplicação de uma nova tensão específica – processo denominado RESET . Outra migração iônica que ocorre no interior do isolante é a catiônica, na qual um dos eletrodos é eletroquimicamente ativo (como por exemplo a Ag) e o outro sendo um material inerte (Pt, por exemplo), e além disso, o isolante deve ser condutor de cátions. Ao aplicar uma tensão no dispositivo, íons do elemento que compõe o eletrodo migram em direção ao cátodo (processo de formação ou SET) reduzindo-se com os elétrons provenientes do eletrodo. De mesma forma, ao inverter a polaridade da tensão aplicada, o filamento é parcialmente destruído, pois os cátions retornam para o eletrodo eletroquimicamente ativo, que agora é o cátodo, e lá se reduzem .

O fenômeno da comutação possui essencialmente dois comportamentos básicos, um conhecido como unipolar e outro como bipolar. A comutação denominada unipolar (ou simétrica) ocorre quando o processo de comutação não depende da polaridade da tensão aplicada – ou do sentido da corrente. Ou seja, uma vez formado o filamento, o processo RESET pode ocorrer em qualquer polaridade de tensão aplicada. Isso porque o que rege a destruição do filamento nesse tipo de comutação é o efeito Joule. Por outro lado, no comportamento bipolar (ou assimétrico) a comutação resistiva depende da polaridade da tensão aplicada para ocorrer, ou seja, o processo SET ocorre em uma polaridade, enquanto que o RESET ocorre na polaridade oposta. Isso acontece porque nesse tipo de comportamento, a destruição dos filamentos é regida pela oxidação dos mesmos, que ocorre quando o oxigênio se move de encontro aos filamentos devido à inversão da polaridade elétrica [4,6].

Dessa forma, tais dispositivos que apresentam comutação resistiva tem atraído imensa atenção da comunidade científica. O interesse está baseado, principalmente, na simplicidade de arquitetura e na facilidade de escrita e detecção dos sinais elétricos nesses dispositivos. Consequentemente, uma aplicação direta hoje em dia é a construção das “memórias resistivas de acesso aleatório” (ReRAM ou RRAM) justamente devido às vantagens como simples

estrutura MIM e não volatilidade da memória, além de alta densidade de armazenamento, baixa potência consumida, alta velocidade de leitura e rápida programação [7-9].

Contudo, a teoria filamentar não fornece informações claras sobre o crescimento do caminho condutor, no que diz respeito à influência da matriz dielétrica nas propriedades da comutação resistiva. Ou seja, não se sabe ao certo como as propriedades cristalinas do óxido ("I") alteram as propriedades da criação/ruptura de um dispositivo *metal/isolante/metal*. Além disso, já foi observado que em alguns casos pode-se obter os comportamentos unipolar e bipolar na mesma amostra, ou mesmo que o comportamento bipolar pode ser transformado em unipolar como apresentado por Hu et al. (2012) . No entanto, Santos et al (2015), apresentam em seu trabalho testes de comportamento bipolar e unipolar em um dispositivo com estrutura Al/Zn_{0,9}Co_{0,1}O/Al com alta qualidade cristalina. Nesse dispositivo, os testes unipolares danificaram as amostras e tal comportamento não foi observado, porém os testes bipolares apresentaram boa estabilidade no regime de baixas tensões. Além disso, apesar do aumento do limite de corrente, não houve a mudança de comportamento bipolar para unipolar, levando-os a acreditar que tal dispositivo é puramente bipolar . Visando compreender melhor os temas abordados nestes trabalhos, se faz necessário um estudo mais aprofundado acerca dos processos de formação filamentar com referencial no isolante.

Inúmeros trabalhos apresentam o fenômeno de comutação resistiva em filmes finos de ZnO, na qual os dois tipos de comportamento de CR já foram observados dependendo de parâmetros como espessura da camada de ZnO e da corrente máxima aplicada no processo de formação, contudo não há trabalhos que expliquem de forma clara como a camada de ZnO influencia no processo de formação e nos mecanismos de CR. Neste sentido, o presente trabalho teve como objetivo analisar a influência da estrutura cristalina de filmes finos de ZnO no processo de criação/ruptura de filamentos condutores em dispositivos Pt/ZnO/ITO/vidro e Pt/ZnO/Pt/vidro, além de avaliar se as amostras apresentam transição bipolar-unipolar, em função da qualidade cristalina dos filmes finos de ZnO, a fim de esclarecer qual o é o papel do óxido de zinco como meio dielétrico nas propriedades de comutação resistiva.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 OS COMPORTAMENTOS DA COMUTAÇÃO RESISTIVA

Quando se aplica certa tensão num dispositivo com estrutura MIM, pode ocorrer uma mudança súbita da resistência elétrica induzida pelo campo elétrico externo aplicado. Os dispositivos que apresentam esse efeito podem ser construídos nas geometrias tipo capacitor ou planar, como representadas na figura 1.

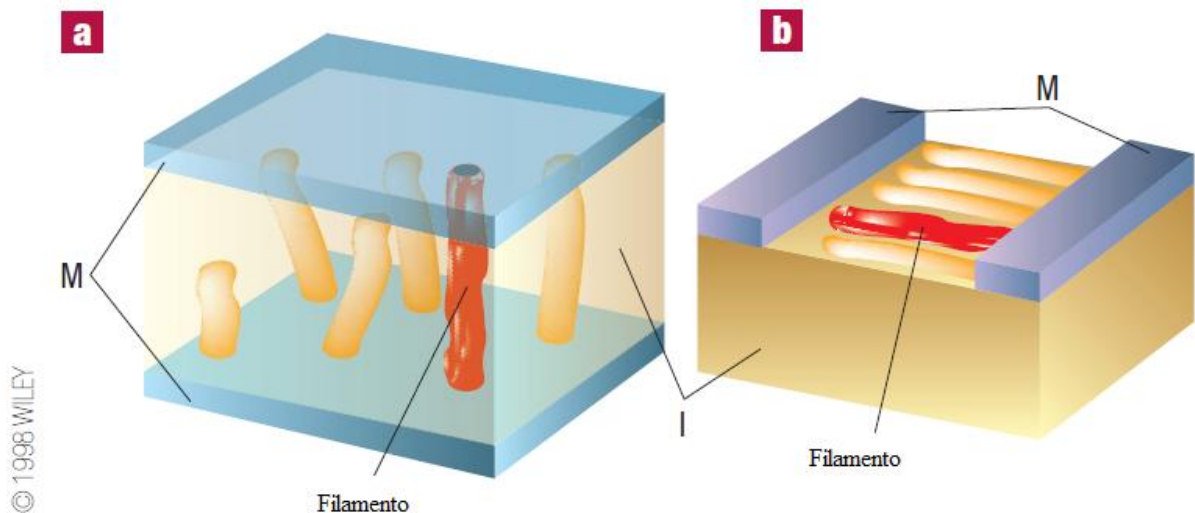


Figura 1 – Geometrias (a) capacitor e (b) planar dos dispositivos de comutação resistiva. A letra “M” representa os eletrodos e a letra “I” o meio dielétrico. Ao aplicar um campo elétrico externo, inúmeros filamentos crescem, contudo quando um caminho condutor é inteiramente formado a corrente elétrica fluirá por ele, e assim os outros param de crescer .

A figura 2 apresenta as curvas histeréticas desses dois comportamentos. No comportamento unipolar, um dispositivo que se encontre inicialmente no estado OFF, com baixa condução elétrica, ao varrer a tensão positivamente haverá um valor de tensão no qual a condutividade cresce repentinamente, a esse valor denomina-se V_{set} , e o dispositivo agora se encontra no estado de baixa resistência (ON). Ocorre neste momento o efeito memória, uma vez que desligado o sistema de alimentação, o dispositivo permanece no estado condutor. Neste comportamento, ao se aplicar a mesma polaridade ou a polaridade inversa, o dispositivo irá conduzir a corrente elétrica de forma linear (ôhmica), e por aquecimento Joule, numa tensão V_{reset} ocorre o RESET, levando o sistema para o estado OFF. No entanto, para o comportamento bipolar se faz necessária a inversão da polaridade, ou seja, o V_{set} se dá numa polaridade e o V_{reset} na polaridade oposta [4,6].

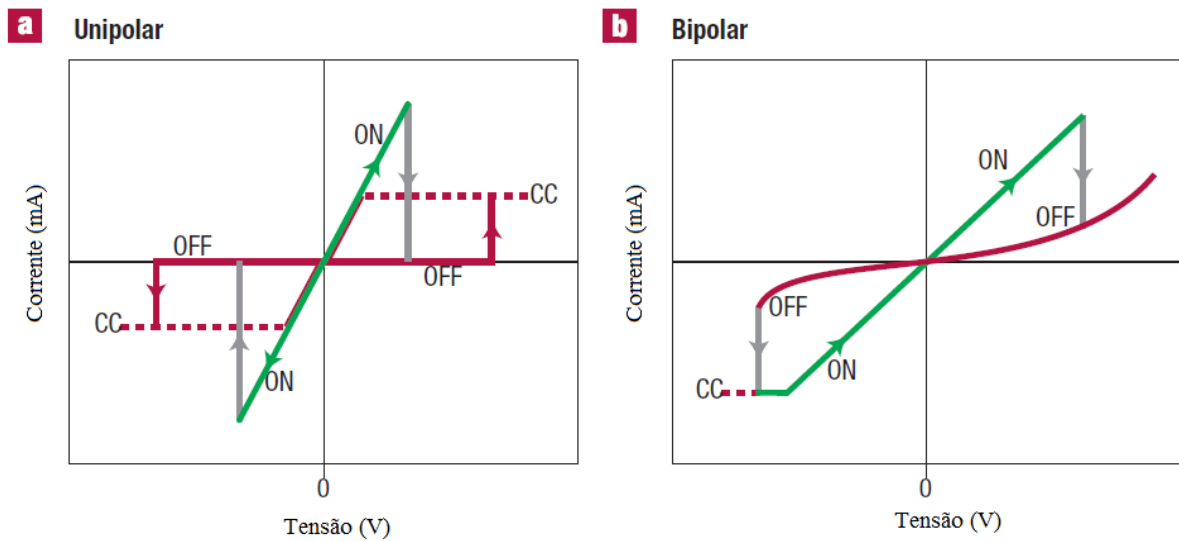


Figura 2 - Comportamento unipolar (a) e bipolar (b) da comutação resistiva. As linhas vermelhas representam o sistema no estado de alta resistência (OFF) e a linha verde o estado de baixa resistência (ON). CC representa o limite de corrente (*current compliance*) usado para proteção do dispositivo .

Os mecanismos da comutação resistiva em sistemas MIM normalmente consistem de uma combinação de efeitos físicos e químicos. Numa primeira abordagem, de acordo com Waser e Aono (2007) , esses mecanismos vêm de efeitos térmicos, efeitos eletrônicos ou de efeitos iônicos. Por exemplo, o comportamento unipolar é baseado em efeitos térmicos, na qual é iniciado por uma quebra parcial da barreira dielétrica induzida por uma aplicação de tensão, contudo, uma descarga elétrica no filamento condutor modifica-o por aquecimento Joule. Utilizando um limitador de corrente (CC), é possível crescer um filamento condutor fraco com resistência controlada, o que nos leva a perceber que a CC é um parâmetro crítico desse comportamento. Esses autores ainda explicam que o filamento pode ser composto pelo metal do eletrodo que migrou pela matriz dielétrica, ou pela decomposição do material isolante. O processo do RESET no comportamento unipolar é causado por uma ruptura termicamente induzida no filamento condutor devido à alta densidade de potência muito localizada (na ordem de $10^{12} \text{ W cm}^{-3}$), semelhante ao fusível tradicional da eletrônica, porém em nano-escala . Controlando apenas a CC, em 2007, Lee *et al.* (2010) mostraram que filmes finos de ZnO apresentavam comportamento bipolar que podia mudar para o comportamento unipolar aumentando unicamente o limite de corrente .

Para explicar o fenômeno da comutação resistiva foram elaboradas algumas teorias, dentre elas há o modelo carga-armadilha , em que as cargas são injetadas por altos campos elétricos e são armadilhadas em defeitos ou metais intersticiais na matriz do isolante. Outro

modelo é a injeção de cargas eletrônicas agindo como dopante num sistema de transição metal-isolante (transição de Mott) como em $(\text{Pr,Ca})\text{MnO}_3$ [13-15] e $\text{SrTiO}_3\text{:Cr}$. E além desses, há o modelo da ferroeletricidade, na qual a direção de polarização influencia o tunelamento da corrente através do isolante, como foi proposto por Esaki *et al.* (1971) e descrito teoricamente por Kohlstedt *et al.* (2005) e Tsybal e Kohlstedt (2006).

Por outro lado, a teoria filamentar é a mais amplamente aceita na comunidade científica, devido ao sucesso em descrever o que acontece durante as medidas. Inúmeros grupos de pesquisa, já comprovaram essa teoria de formação filamentar metálica através de técnicas de microscopia localizada no estado ON dos dispositivos [20-29].

2.1.1 O MODELO DE CARGA/ARMADILHA

Simmons e Verderber (1967) usaram a estrutura Au/SiO/Al para discutir o efeito memória quando submetido a um campo elétrico externo. Eles argumentaram que nesse processo íons de ouro são injetados dentro do isolante agindo como centros doadores, que podem ser neutros ou positivos a depender de como estão posicionados energeticamente acima ou abaixo do nível de Fermi. Para neutralizar a carga total do isolante, os íons se reduzem com elétrons provenientes do eletrodo oposto.

Esses autores explicam que quando o isolante possui estrutura cristalina bem definida, o ouro como sendo centro doador promove a criação de níveis discretos na banda proibida do isolante. Entretanto, esse fato não ocorre em um material isolante amorfo por duas razões. Primeiro por causa da natureza amorfa, na qual o íon de ouro não possuiria um ambiente unicamente definido, e por isso não haveria consistência na configuração com o primeiro vizinho e segundo vizinho, resultando que a energia potencial do íon dentro da matriz não seria bem definida. Segundo, porque um isolante amorfo pode conter um grande número de armadilhas, que na maior parte pode estar abaixo do nível de Fermi, sendo então preenchidos resultando, portanto, numa rede carregada negativamente. A energia potencial do centro doador também é perturbada devido à interação coulombiana entre o centro doador e as armadilhas negativas. Por fim, como a distância armadilha-centro doador é aleatória, a perturbação também será aleatória.

O efeito de memória observado nessa estrutura foi causado, então, por armazenamento de elétrons no meio isolante, na qual a corrente elétrica flui por tunelamento entre sítios adjacentes.

Recentemente o modelo de comutação resistiva carga/armadilha foi observado ser de dois tipos, (1) Junção tipo Schottky e (2) condução limitada de cargas espaciais (SCLC – *space-charge-limited-conduction*) controlada por armadilhas [7,30].

2.1.1.1 Junção tipo Schottky

Quando um semicondutor está em contato com um metal, forma-se no semicondutor uma barreira na qual as cargas ficam em depleção. A camada onde essa barreira está é chamada de camada de depleção ou exaustão .

Na figura 3, pode-se observar um semicondutor tipo n em contato com um metal. Os níveis de Fermi são coincidentes após a transferência de elétrons para a banda de condução do metal.

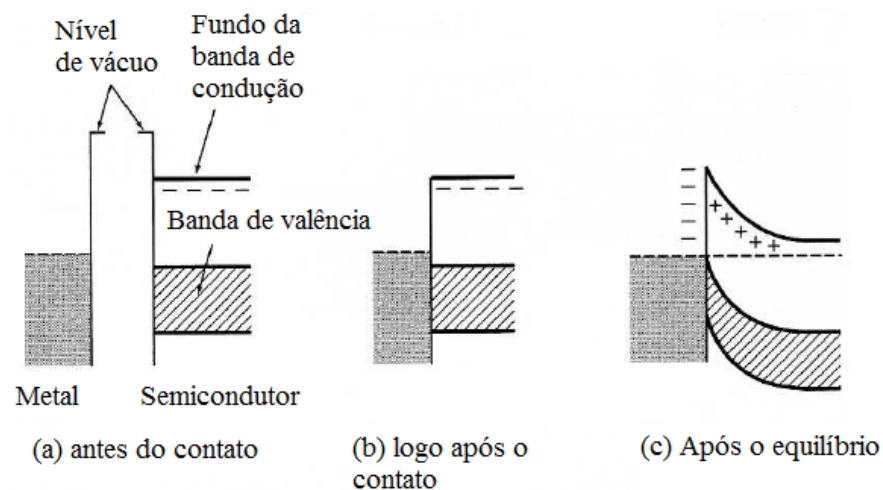


Figura 3 - Junção semicondutor/metal. (a) metal separado do semicondutor por uma região de vácuo, o nível de Fermi do metal está energeticamente abaixo do nível de Fermi do semicondutor. (b) logo após o contato, começa a se formar a camada de depleção. (c) após o equilíbrio os níveis de Fermi se coincidem e a camada de depleção está formada, dando origem a barreira de Schottky .

Zhang *et al.* (2014) em seu estudo, abordaram o efeito da comutação resistiva de ZnO/Pr_{0,7}Ca_{0,3}MnO₃(PCMO)/ITO para aplicações em eletrônica transparente, argumentando esse efeito à barreira tipo Schottky. As amostras foram preparadas com arquitetura

ITO/ZnO/PCMO/ITO/vidro através de PLD (*Pulsed Laser Deposition*). A figura 4 apresenta o esquema do dispositivo e as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras. Observa-se que a morfologia apresenta grãos pequenos com média de 20 nm, e a seção transversal mostra que a espessura dos filmes foram cerca de 60 nm para ZnO e cerca de 100 nm para PCMO.

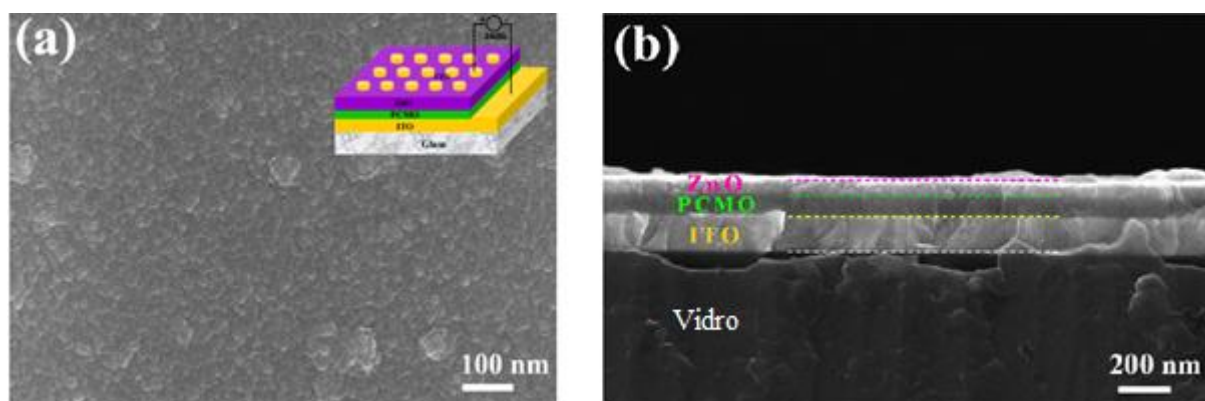


Figura 4 - Imagens de MEV do dispositivo ZnO/PCMO/ITO/vidro. (a) vista planar, *inset*: esquema do dispositivo; (b) seção transversal .

Nas análises do efeito de comutação resistiva (figura 5), esses autores explicam que a comutação da resistência pode ser explicada como uma mudança da barreira tipo Schottky na interface com o eletrodo. Ou seja, a mudança pode ser atribuída à alta densidade de estados na interface, ou a barreira tipo Schottky ser larga ou alta demais. Na qual, através do aumento da tensão o grau de flexão da banda é alterado e, por sua vez, causa a mudança da resistência do contato.

Na figura 5(a) está o primeiro ciclo do efeito de comutação resistiva para o dispositivo ITO/ZnO/PCMO/ITO. Primeiramente foi aplicado uma tensão de 0 V, e em seguida varreu-se a tensão negativamente (1) até atingir a tensão de V_{set} , levando o dispositivo para o estado de baixa resistência (LRS/ON) (2); em seguida (3) a polaridade aplicada foi invertida até atingir a tensão V_{reset} , na qual a amostra retorna para o estado de alta resistência (HRS/OFF) (4), completando o primeiro ciclo histerético bipolar desse sistema. Pode-se notar que há uma mudança abrupta da corrente na tensão +1 V, na qual os autores associaram a armadilhas móveis (vacâncias de oxigênio) que foram ocupadas por elétrons formando um caminho condutor, o então chamado filamento condutor. Porém, nessa tensão, o ponto mais fraco do filamento condutor é destruído, e segundo os autores dessa pesquisa, resulta numa mudança das propriedades eletrônicas. Por outro lado, a figura 5(b) retrata a comutação reproduzível após inúmeros ciclos, revelando uma promissora aplicação para memórias não voláteis. Com

o aumento do número de ciclos, o processo de formação do caminho condutor é diferente, dependendo da energia potencial do ponto mais fraco do filamento .

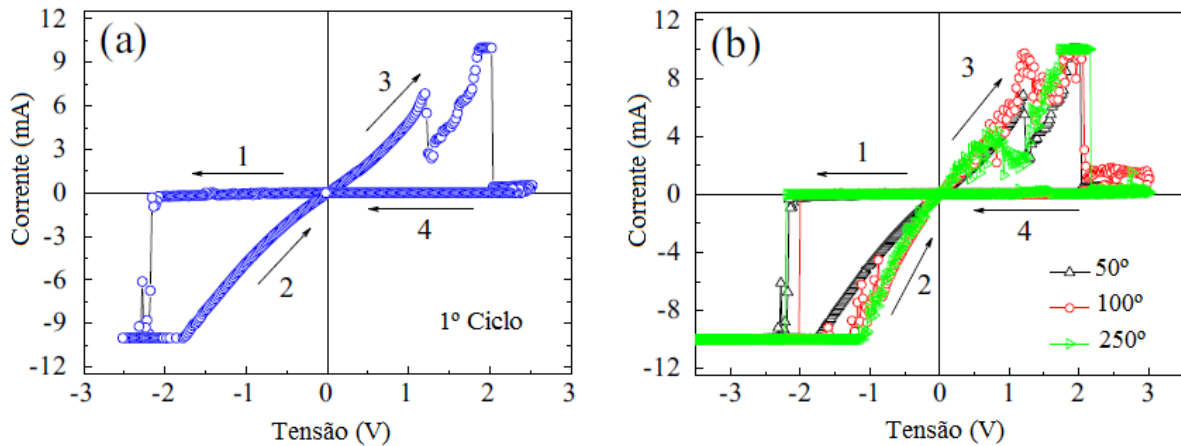


Figura 5 - Curva característica I - V da amostra ITO/ZnO/PCMO/ITO: (a) 1º ciclo, (b) 50º, 100º e 250º ciclo .

Yang *et al.* (2009) fabricaram o sistema Pt/TiO₂/Ti/SiO_x/Si através de sistema de sputtering e evaporação por bombardeio de elétrons (*e-beam evaporation*) para analisar o efeito da comutação resistiva. O sistema Ti/TiO₂/Pt apresentou contato ôhmico na interface TiO₂/Ti e contato tipo Schottky na interface Pt/TiO₂, como representado na figura 6. Os autores explicaram que a tensão negativa aplicada no eletrodo de Pt, causa uma migração de vacâncias de oxigênio (V_o) em direção a interface Pt/TiO₂ e reduz a altura da barreira tipo Schottky, resultando numa comutação do estado HRS para LRS

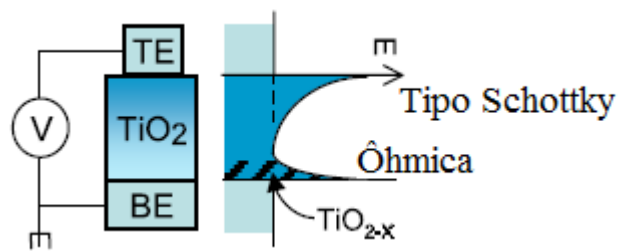


Figura 6 – Sistema Pt/TiO₂/Ti. TE - eletrodo superior (*top electrode*); BE - eletrodo inferior (*bottom electrode*). A interface superior possui contato tipo Schottky, e a inferior possui contato Ôhmico. No contato inferior ocorre a migração de vacâncias de oxigênio, deixando nesse contato TiO_{2-x} .

2.1.1.2 Condução limitada por cargas espaciais

No modelo de condução limitada por cargas espaciais controladas por armadilhas (SCLC – *space-charge-limited-conduction*) a comutação resistiva é explicada como um

processo de armadilhamento e desarmadilhamento de cargas onde o efeito de memória se dá pelo armazenamento de cargas dentro do isolante .

Odagawa *et al.* (2004) explicaram que o mecanismo de comutação resistiva observado em amostras de filmes finos de $\text{Ag/Pr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3/\text{Pt}$, ou simplificado Ag/PCMO/Pt , pode ser explicado pelo modelo SCLC . Em seu artigo, um filme fino de PCMO (150 nm) foi depositado por um sistema de *sputtering*. O esquema do dispositivo analisado por eles está demonstrado na figura 7.

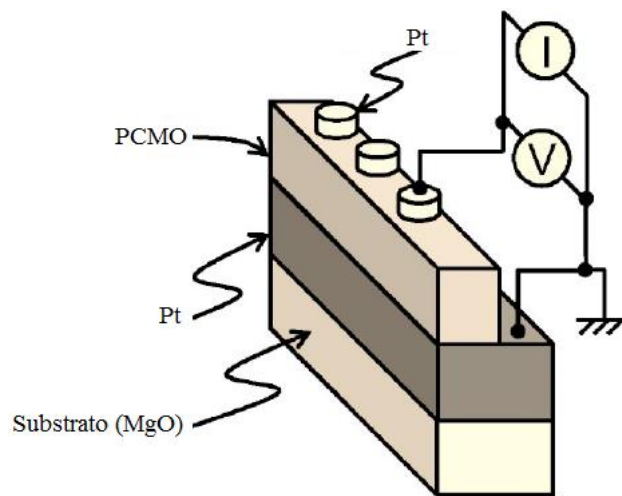


Figura 7 - Esquema do dispositivo Pt (380 nm)/PCMO (150 nm)/Pt (350 nm)/MgO.

Para o teste de comutação resistiva foi realizada uma varredura cíclica $I-V$ à temperatura ambiente. Inicialmente varreu-se a tensão aplicada no dispositivo positivamente, com posterior varredura negativa (figura 8). Essa histerese está associada com a mudança do estado HRS para LRS e de LRS para HRS. Pode-se perceber que as curvas se interseccionam na origem, porém o estado de resistência se mantém, indicando a não volatilidade da memória (do estado de resistência) do dispositivo. Ao aplicar o logaritmo da corrente na curva $I-V$ para as regiões positivas e negativas (figura 9) a corrente mostra um comportamento $I \propto V$ (comportamento ôhmico), porém logo em seguida apresenta um comportamento $I \propto V^2$ (Lei de Child). Os autores explicam que o comportamento $I-V$, para esse sistema, pode ser descrito pelo mecanismo SCLC controlado por armadilhas. Ou seja, um valor de V_T , correspondente à tensão limite de comutação, está associado à transição de armadilhas vazias para armadilhas cheias.

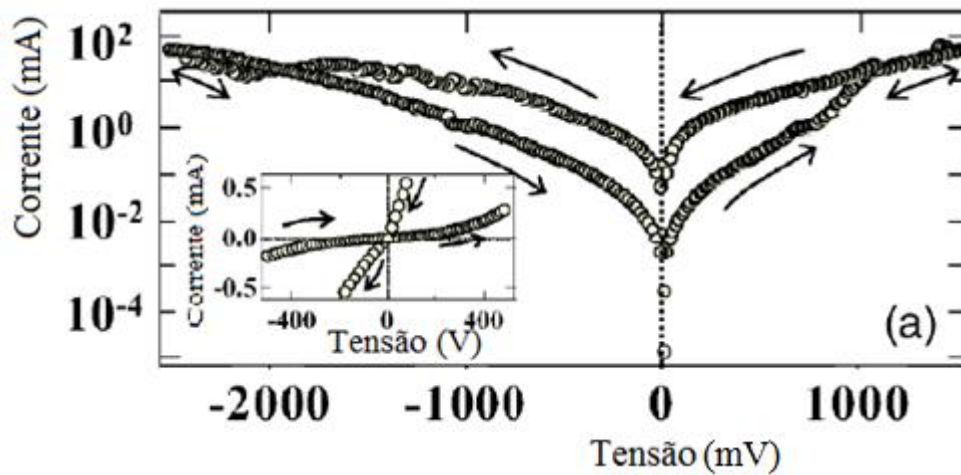


Figura 8 – Ciclo histerético I - V . As setas indicam a direção de varredura. No *inset* está mostrada uma ampliação ao redor de 0 V .

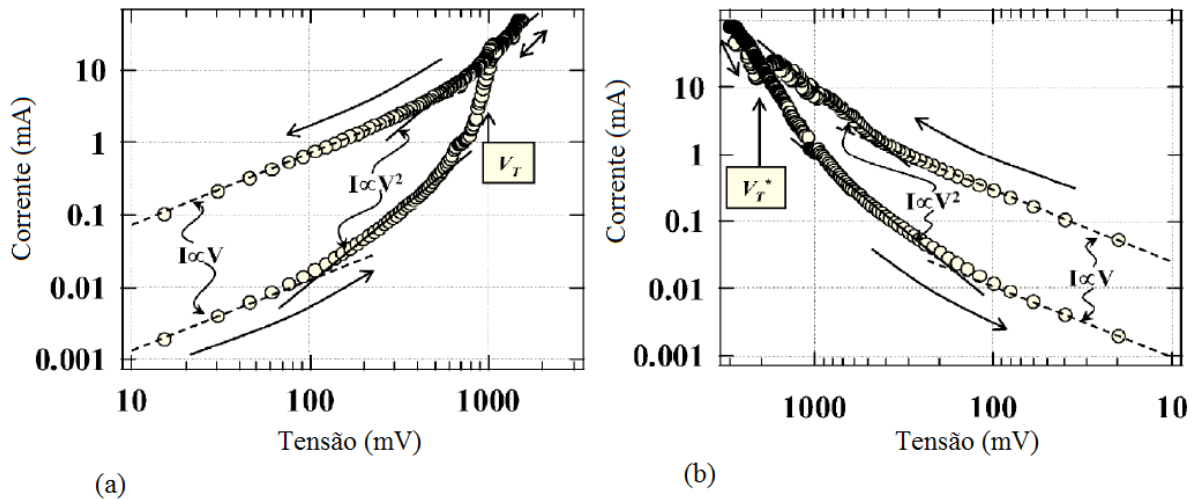


Figura 9 – Logaritmo das curvas I - V da região positiva (a) e negativa (b). As setas indicam o sentido de varredura. A linha tracejada corresponde a $I \propto V$ e a linha sólida a $I \propto V^2$.

Yang *et al.* (2009) , avaliaram o mecanismo de não volatilidade do efeito de memória em dispositivos ZnO (20 nm)/Cu (3 nm)/ZnO (20 nm)/Pt. A figura 10 mostra a micrografia obtida por MEV. Eletrodos de Cu (80 nm) foram utilizados como eletrodos superiores, na qual aplicou-se a tensão de operação, ao passo que o eletrodo inferior de Pt manteve-se aterrado durante as medidas elétricas.

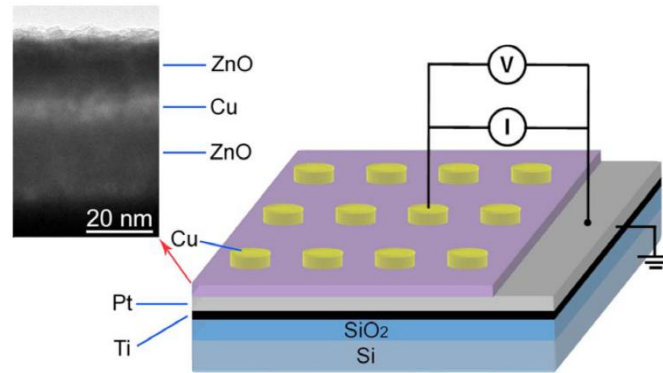


Figura 10 – Esquema do dispositivo Cu/ZnO/Cu/ZnO/Pt. À esquerda está a imagem obtida por MEV da seção transversal do dispositivo .

Para análise do comportamento da comutação resistiva nesse sistema, foi aplicada uma varredura inicialmente positiva para observar o processo de formação. Após esse processo, deu-se início ao ciclo histerético de SET e RESET como observado na figura 11 (a). Aplicando-se tensões positivas o dispositivo comuta para o estado LRS e aplicando a polaridade inversa o dispositivo comuta então para o estado HRS, caracterizando o comportamento bipolar da CR.

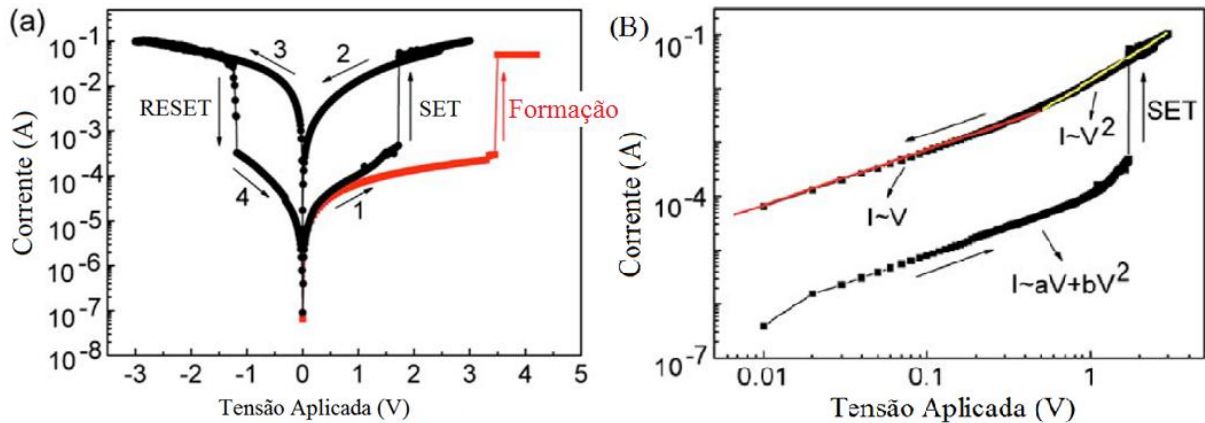


Figura 11 – Comutação resistiva e o mecanismo de condução para o dispositivo Cu/ZnO/Cu/ZnO/Pt. (a) escala semi logarítmica da histerese I - V e (b) escala \log - \log da curva I - V . As setas indicam a sequência de varredura da tensão. Em vermelho está destacado o processo de formação .

Para entender os mecanismos de condução e de comutação, de acordo com os autores, deve-se verificar a escala \log - \log da curva I - V (figura 11 (b)). Em baixas tensões a condução é ôhmica (linear), porém em altas tensões a adiciona-se um termo quadrático ($I \propto aV + bV^2$), na qual essa dependência é associada a uma condução do tipo SCLC . Ou seja, a região

ômica ($I \propto V$) e a região da Lei de Child ($I \propto V^2$) indicam respectivamente o modelo filamentar e o modelo armadilhamento/desarmadilhamento de cargas .

2.1.2 O MODELO DA INJEÇÃO DE CARGAS

Neste modelo, a injeção de cargas dentro de alguns materiais pode induzir a uma transição metal-isolante conhecido como a transição de Mott , na qual pode resultar na comutação resistiva.

Quando a distância interatômica num cristal é menor que a constante de rede a pode-se ter um metal, porém com valores maiores que a obtém-se um isolante, essa transição metal-isolante é identificada como transição de Mott .

Nas palavras de Kittel (2005) :

“O termo *transição metal-isolante de Mott* tem sido usado para denotar situações onde a condutividade elétrica de um material muda de metal para isolante em função de um parâmetro externo, tais como a composição, pressão, estresse, ou campo magnético.”(KITTEL, 2005, p. 408).

Asamitsu *et al.* (1997) perceberam que uma mudança dramática da resistência ocorria na manganita PrCaMnO_3 em baixas temperaturas, na qual sugeriram que uma quebra da barreira dielétrica ocorria devido à presença de cargas, causando a transição de Mott no isolante .

A estrutura $\text{Au/Pr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3/\text{Pt}$, analisada por Kim *et al.* (2006), apresentou comportamento bipolar da CR em temperatura ambiente, na qual houve uma mistura do estado de valência $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ na interface Au/PCMO . Essa mistura de estados, de acordo com os pesquisadores, possuiu papel fundamental na CR. Porém, nenhuma CR foi observada na interface Au/PMO com único estado de valência Mn^{3+} ou Au/CMO com único estado de valência Mn^{4+} . Neste trabalho, os autores aplicaram um tratamento térmico (*annealing*) com auxílio de O_2 , para aumentar a razão $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$, resultando no aumento da razão de resistência entre os estado HRS e LRS (figura 12).

Os autores concluíram que a mistura de estados $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ na interface metal/PCMO pode regular a corrente. Ou seja, através da transição de Mott metal-isolante, ocorre um aumento crítico da densidade de portadores de carga adicionados ao sistema causando a comutação resistiva.

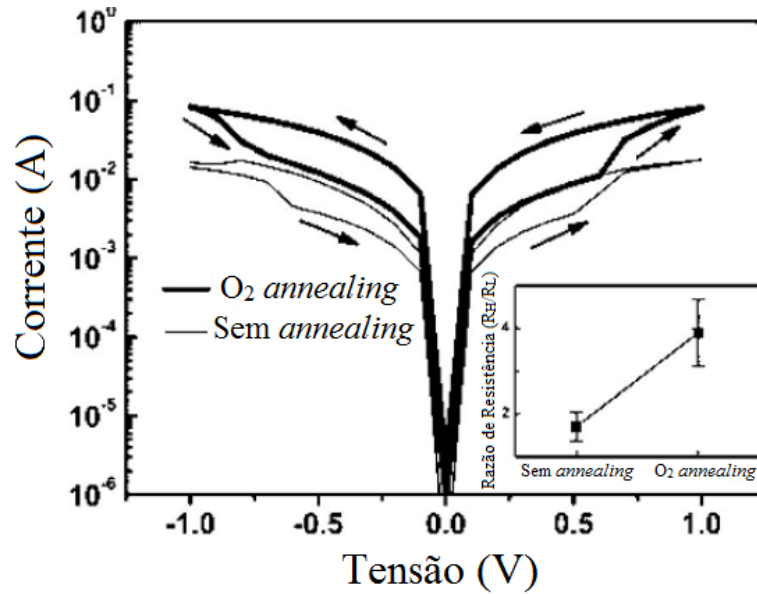


Figura 12 – Histerese I - V da estrutura em sanduíche Au/PCMO/Pt com tratamento térmico (*annealing*) auxiliado com O_2 e sem tratamento térmico. As setas indicam a sequência de varredura. No *inset* se encontra a razão de resistência (R_H/R_L) para o dispositivo com e sem tratamento térmico .

De forma semelhante, a estrutura $Ag/CeO_2/La_{0,67}Ca_{0,33}MnO_3$ apresentaram comportamento bipolar (figura 13), na qual Fors, Khartsev e Grishin (2005) também explicaram a comutação resistiva através da mistura de estados de valência Ce^{4+}/Ce^{3+} e transição Mott . O campo elétrico aplicado no sistema inicia a migração de oxigênios no interior da matriz, deixando vacâncias de oxigênio que facilitam a mudança do estado de valência dos cátions de Ce. À medida que a valência do Ce se modifica com a aplicação do campo elétrico externo, um caminho condutor de Ce^{+3} vizinhos é formado o qual cria uma densidade crítica cargas, considerado uma transição Mott.

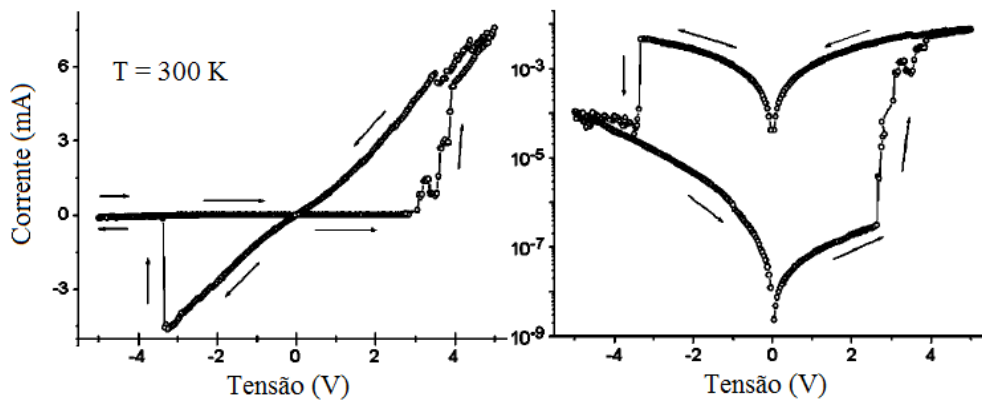


Figura 13 – Histerese I - V (esquerda), e $\log|I|$ - V (direita) do dispositivo $Ag/CeO_2/La_{0,67}Ca_{0,33}MnO_3$. Setas indicam a direção de varredura .

2.1.3 O MODELO DA FERROELETRICIDADE

Quando o isolante numa estrutura MIM for um material ferroelétrico, a polarização ferroelétrica pode modificar as características de transporte de portadores e induzir a comutação resistiva. Ou seja, as memórias ferroelétricas (FeRAM) podem operar baseadas nas propriedades de transporte modulada pela polaridade da camada ferroelétrica .

Materiais ferroelétricos apresentam uma polarização espontânea que pode comutar através de um campo elétrico externo aplicado . A mudança no mecanismo de condução está relacionada à polarização e a flexão da camada de depleção na barreira de Schottky, à qual pode ser reduzida (ou aumentada), explicando a comutação resistiva .

Dessa forma, uma camada ferroelétrica que seja feita de um filme com espessura suficiente para permitir o tunelamento de portadores, a propriedade de condução poderá ser modificada por essa camada, levando a um novo conceito denominado “junção ferroelétrica de tunelamento” (FTJ – *ferroelectric tunnel junction*) . A figura 14 ilustra a estrutura de uma FTJ.

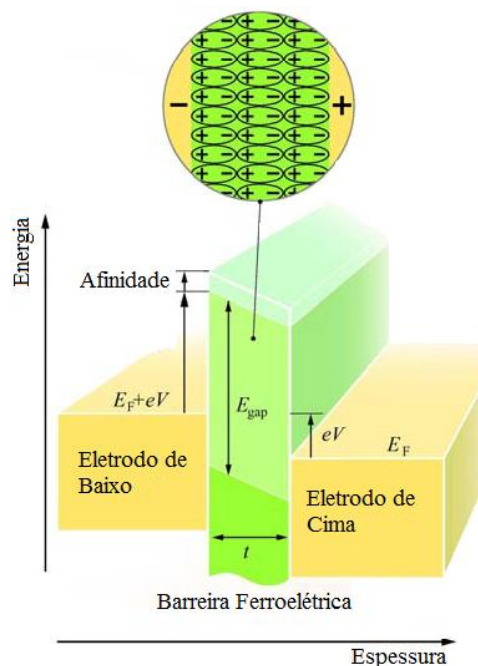


Figura 14 – Diagrama esquemático de uma junção FTJ, que consiste de dois eletrodos separados por uma barreira ferroelétrica nanométrica. E_{gap} é a energia da banda proibida (*band gap*), E_F é a energia de Fermi, V é a tensão aplicada, t é a espessura da barreira .

De acordo com Tsymbal e Kohlstedt (2006) a característica de reversibilidade da polarização elétrica pode afetar o comportamento da curva I - V através das junções túnel, uma

vez que a polarização inversa pode alterar o sinal da polarização das cargas na barreira de Schottky. Esses autores explicam que a ferroeletricidade é um fenômeno coletivo, e que dessa forma é necessário um valor crítico de espessura para que a polarização se sustente.

A polarização reversa possui um valor de campo elétrico crítico E_c , chamado de campo coercitivo que depende da espessura e das características do filme, cujo valor da tensão é determinado como sendo $V_c = E_c t_0$. A curva de um filme ferroelétrico demonstra a histerese da comutação resistiva esquematizada na figura 15 .

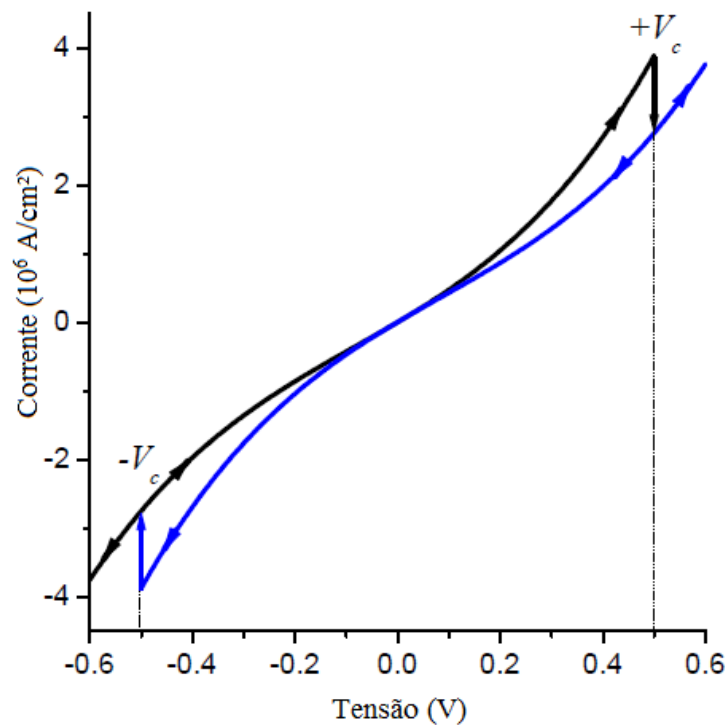


Figura 15 – Curva I - V de um filme ferroelétrico. $\pm V_c$ é o valor da tensão coercitiva. A orientação da polarização é paralela ao campo elétrico aplicado E , porém no estado de baixa resistência a polarização é orientada contra E . Uma inversão de da resistência é observada em 0 V apesar de nada ocorrer com a junção FTJ. O estado de HRS comuta para LRS e vice-versa, devido a direção do campo elétrico reverso aplicado em $V = 0$.

Contreras *et al.* (2003) analisaram a comutação resistiva em uma junção metal-ferroelétrico-metal . Foi depositado um filme de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$ possuindo 6 nm de espessura, na qual os eletrodos foram Pt (superior) e SrRuO_3 (inferior) como esquematizado na figura 16.

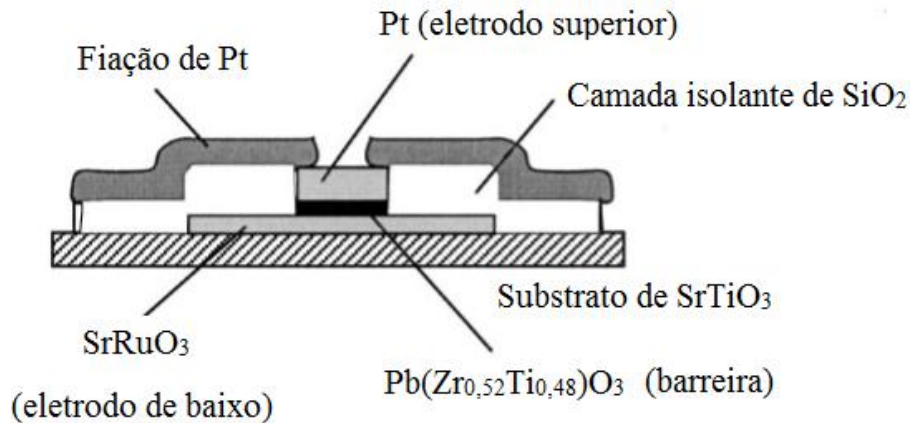


Figura 16 – Ilustração esquemática da seção transversal da junção metal-ferroelétrico-metal fabricada sobre o substrato de SrTiO_3 .

A figura 17 apresenta a curva característica I - V para o filme de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$. Os autores explicaram que a tensão de comutação V_c corresponde com ao campo elétrico coercitivo, sugerindo que a polarização reversa na barreira ferroelétrica dá origem ao fenômeno da comutação resistiva.

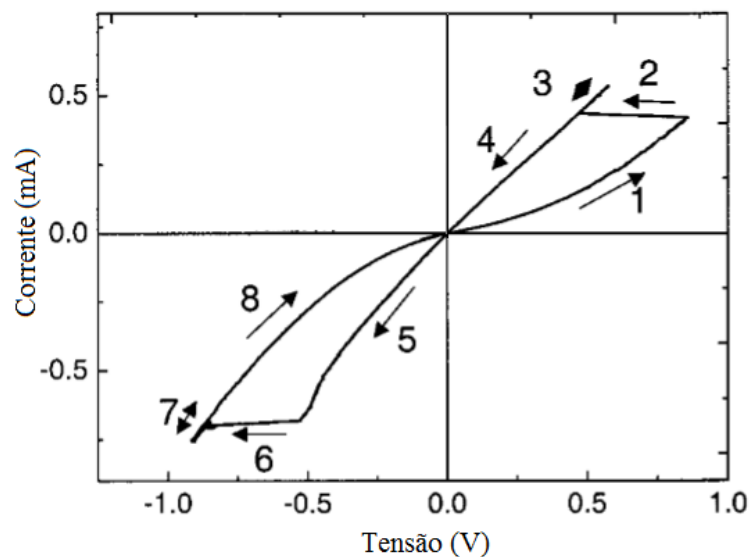


Figura 17 – Histerese I - V do filme $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$ (6 nm). A comutação ocorre em $V^+ = 0,86$ V e $V^- = -0,54$ V. A simetria está associada a diferentes funções trabalho nas interfaces $\text{Pt}/\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$ e $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3/\text{SrRuO}_3$. A resistência no estado HRS foi $4,3$ k Ω e no estado LRS $1,1$ k Ω (razão ao redor de 4).

A ferroeletricidade normalmente desaparece acima de certas temperaturas. Acima da temperatura de transição o material torna-se paraelétrico, termo este designado para uma rápida queda da constante dielétrica com o aumento da temperatura. Contudo, a comutação resistiva baseada na ferroeletricidade é uma área ainda emergente com aplicações em FeRAM.

2.1.4 O MODELO FILAMENTAR

A teoria filamentar, como já comentado, é a teoria que apresenta com maior sucesso explicações dos processos de comutação resistiva. Além disso, inúmeros trabalhos já foram publicados demonstrando, através de microscopias, a formação do filamento condutor.

Yang *et al.* (2012) monitoraram o processo de formação do filamento condutor no dispositivo Ag/SiO₂/Pt, através de microscopia eletrônica de transmissão (MET) *in situ* (figura 18). Para observar a comutação foi aplicada tensão positiva no eletrodo de Ag (eletroquimicamente ativo) e manteve-se aterrado o eletrodo (inerte) de Pt. A tensão foi mantida constante até se observar o aumento repentino da corrente (figura 18 (d)), após esse momento, o dispositivo encontrava-se no estado ON. As imagens revelam esse processo de formação filamentar inicial, na qual consistiu de uma formação de um caminho condutor metálico através de migração iônica de Ag e processo de redução.

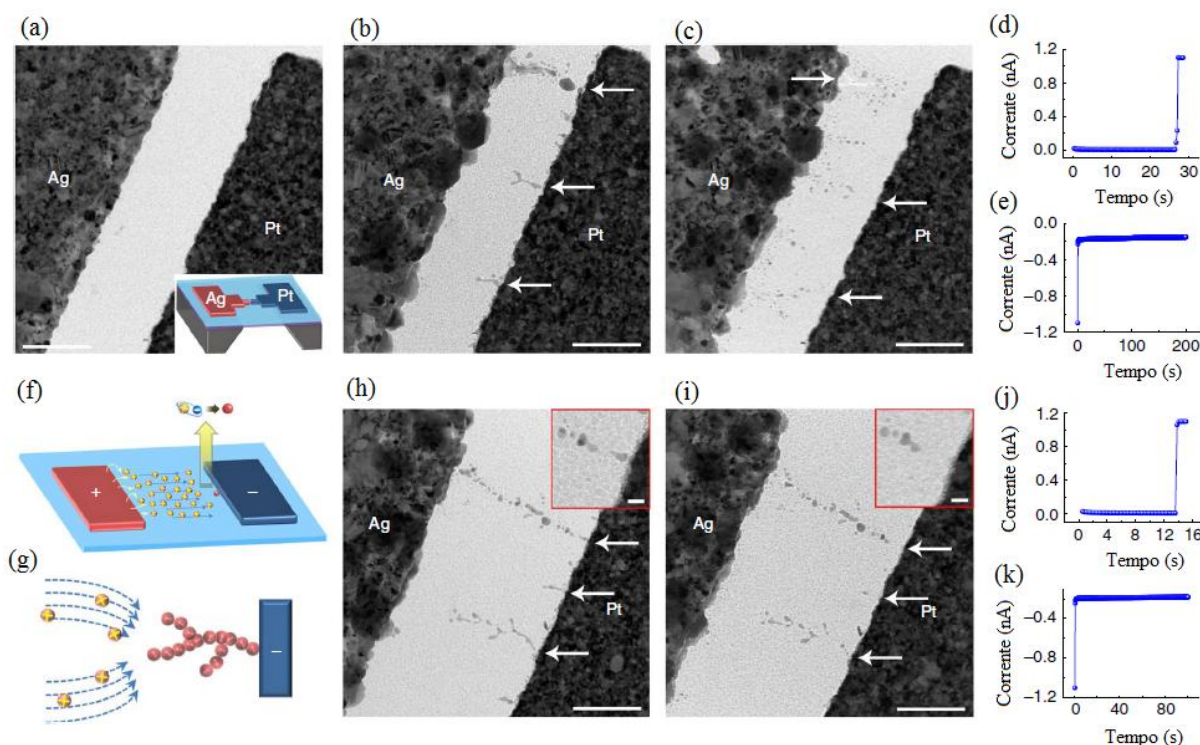


Figura 18 – (a) Imagem de MET do dispositivo Ag/SiO₂/Pt construído em geometria planar; o *inset* mostra esquematicamente a arquitetura do dispositivo. (b) Imagem MET do dispositivo após o processo de formação (setas indicam os inúmeros filamentos sendo formados). (c) Filamentos destruídos após a inversão da polaridade. (d) Curva *I-t* durante o processo de formação. (e) Curva *I-t* no processo de RESET. (f) Esquema do crescimento do filamento condutor mostrando a redução dos íons de Ag. (g) Esquema da formação filamentar. (h) Reconstrução dos filamentos, SET. (i) RESET com destruição novamente dos filamentos. (j) e (k) Curvas *I-t* do SET e RESET. A barra de escala possui 20 nm.

A comutação resistiva em filmes finos de CuO, na estrutura planar Pt/CuO/Pt, também foi explicada através da teoria filamentar com observações de imagens de MEV. A figura 19 apresenta uma microscopia obtida após o processo de formação. O aspecto rochoso ao redor é proveniente dos grãos de CuO. Apesar dos autores não indicarem a escala utilizada, eles afirmam que se pode observar uma ponte condutora de aproximadamente $2\ \mu\text{m}$ que une os eletrodos de Pt (linha tracejada).

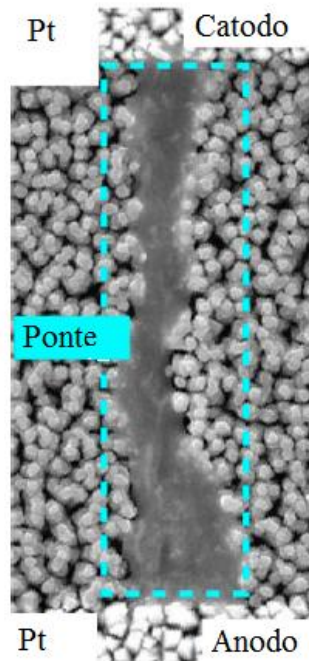


Figura 19 – Imagem MEV do dispositivo em estrutura planar Pt/CuO/Pt após o processo de formação.

Szot *et al.* (2006) analisaram a CR originada do transporte de oxigênio ao longo do filamento condutor num filme monocristal de SrTiO_3 . Após o processo de formação inicial (utilizando eletrodos de Au), foi feita imagens de microscopia óptica e AFM (*atomic force microscopy*) (figura 20). Através da microscopia óptica já se pode perceber o caráter filamentar da condução na estrutura planar. De acordo com os autores, o processo de comutação envolve o transporte local de oxigênio para a formação do filamento, e isso pode resultar na produção de gás O_2 gerando bolhas no anodo. Através da microscopia de força atômica utilizando cantilever condutor, foram feitas medidas de condutividade ao longo do filamento, na qual mostrou pontos na superfície possuindo melhor condutividade, ou seja, o caráter granular apresentou canais de condução individuais ocasionados por uma maior agregação de defeitos ao longo do filamento.

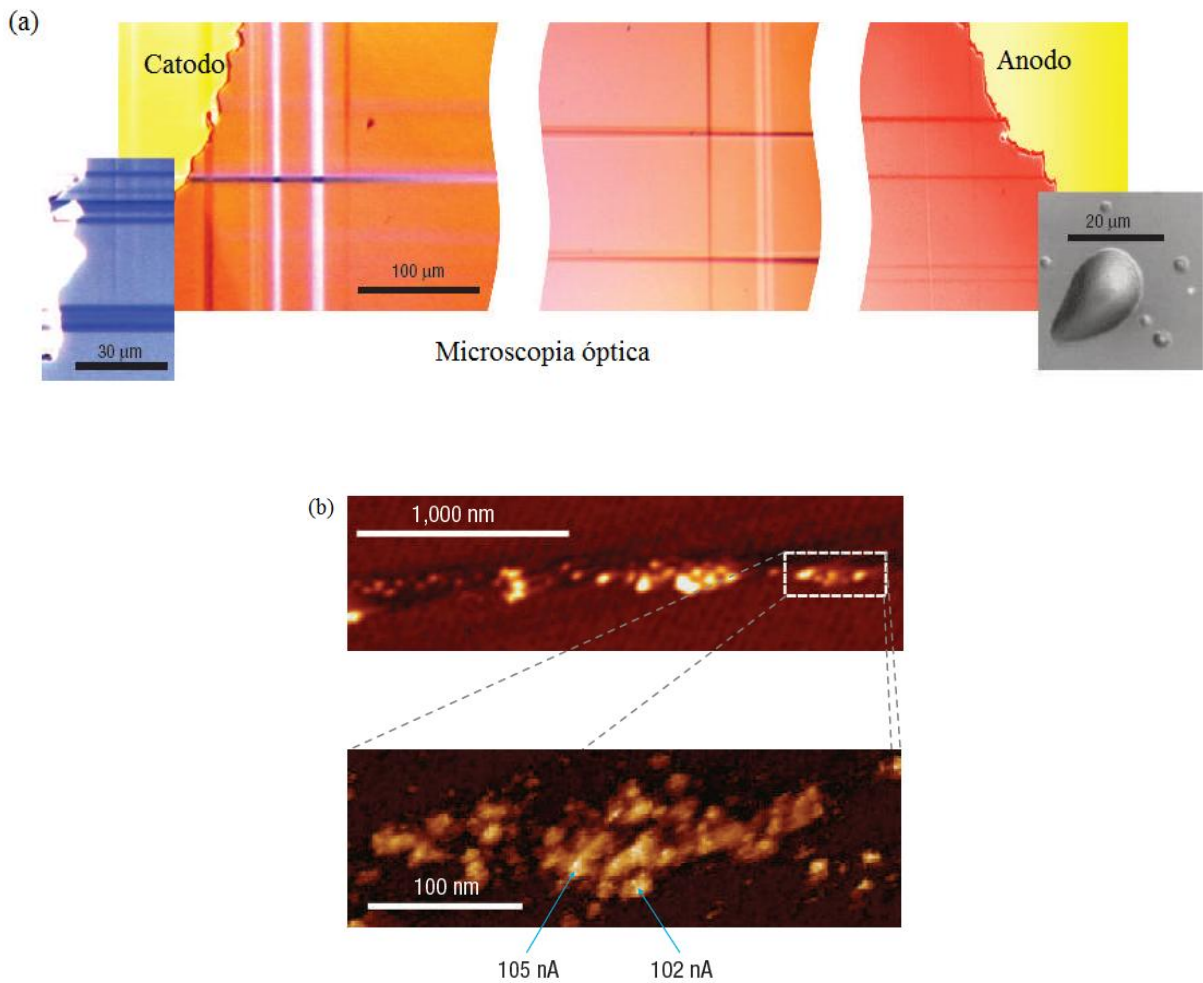


Figura 20 – (a) Imagem de microscopia óptica do dispositivo Au/ SrTiO₃/Au na geometria planar. Três segmentos estão apresentados: (esquerda e direita) próximo aos eletrodos, e a região central. Bolha de gás aparece sob o eletrodo da direita. (b) Mapa da condutividade do filamento condutor medido por AFM utilizando cantilever condutor .

Ainda em seu trabalho, Szot *et al.* (2006) utilizaram o AFM para induzir o processo de formação no dispositivo SrTiO₃/SrRuO₃ e analisar o comportamento da comutação da resistência. A figura 21 (a) mostra o esquema da utilização do AFM com cantilever condutor para aplicar tensões $\pm V$ e induzir o SET. Inicialmente varreu-se a tensão negativamente até atingir o limite de corrente de -1 nA. Em seguida, o caminho condutor, apresentando comportamento ôhmico, atingiu rapidamente o limite de corrente nas tensões positivas. No entanto, ao atingir a tensão limite de RESET (V_T na figura 21 (b)) o sistema retorna para o estado HRS. Pontos condutores, mapeados pelo cantilever do AFM, marcam a saída dos caminhos condutores conectando a superfície do filme com o eletrodo de baixo (figura (c)). Uma medida de resistência (figura 21 (d)) mostra que há uma queda da ordem de $10^4 \Omega$ entre a borda e o centro do caminho condutor.

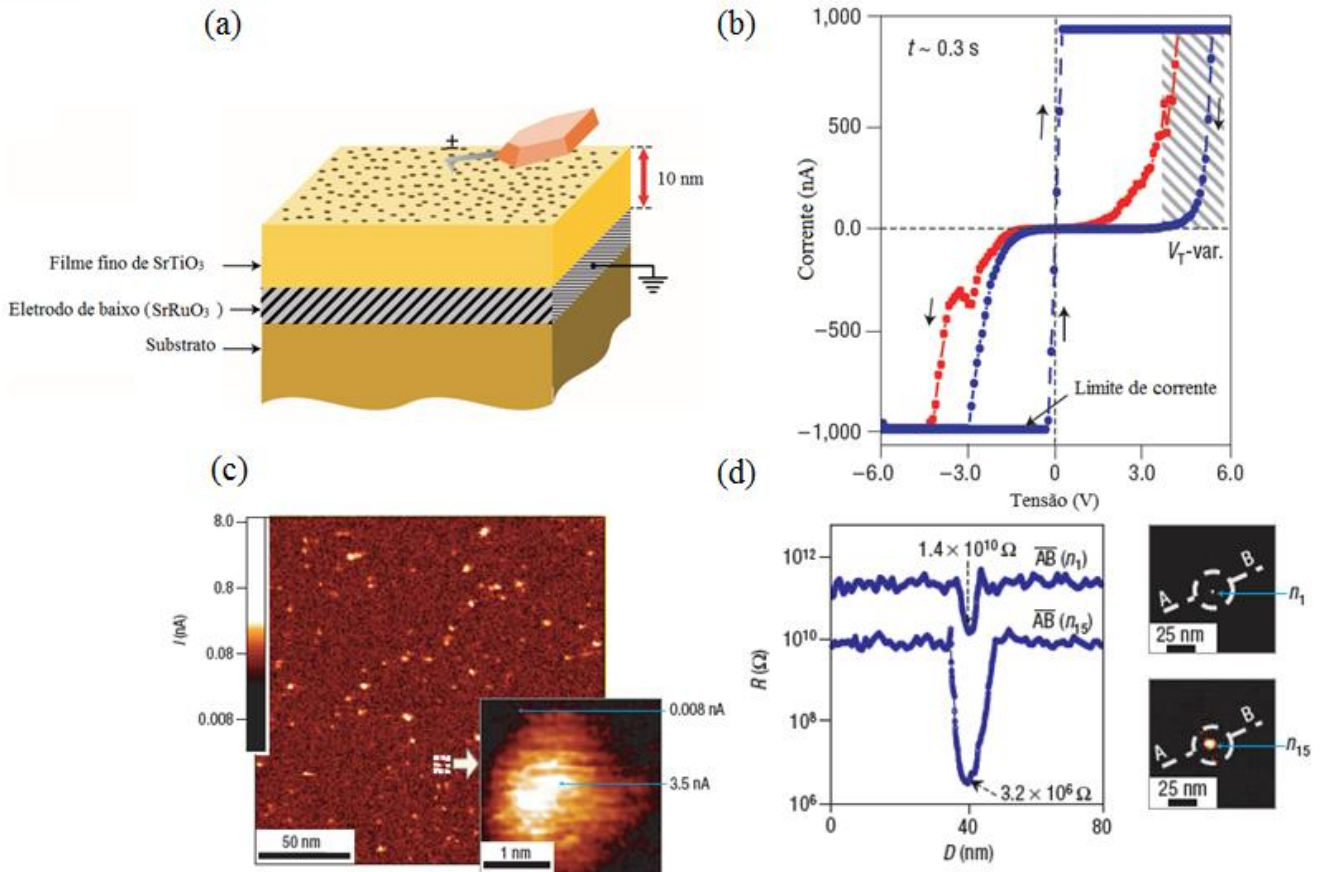


Figura 21 – (a) Esquema ilustrativo do procedimento de gravação e leitura do cantilever condutor do AFM (geometria tipo capacitor). (b) Curva I - V do dispositivo, mostrando a comutação entre os estados ON e OFF. (c) Mapa de condutividade na superfície do filme fino de SrTiO_3 ; *inset*: condutividade de um único caminho condutor. (d) Medida de resistência em linha reta entre os pontos A e B, passando por um caminho condutor (n_1) e outro caminho condutor (n_{15}), mostrando que a região central apresenta menor resistência que o filme (contorno) .

A teoria filamentar em sistemas MIM está associada ao transporte iônico e reações de redução eletroquímicas, na qual origina o crescimento dos filamentos condutores . De acordo com Waser e Aono (2007) os mecanismos essenciais da comutação resistiva são regidos por duas categorias. A primeira é conhecida como migração catiônica, quando ocorre a oxidação de um eletrodo metálico eletroquimicamente ativo (como Ag), em que cátions migram na forma de íons Ag^+ até se reduzirem com elétrons provenientes do eletrodo oposto (normalmente inerte como Pt) formando os filamentos. A segunda categoria é a migração aniônica, na qual ânions, normalmente íons de oxigênio, migram para o anodo (melhor descrito em termos de vacâncias de oxigênio que migram para o catodo), gerando uma mudança na estequiometria e também causando mudanças na valência dos cátions e, portanto, modificando a condutividade.

2.2 A MIGRAÇÃO CATIÔNICA

De acordo com Waser e Aono (2005) a formação e destruição dos filamentos condutores dos sistemas MIM pode ser controlada através do uso de sólidos eletrólitos em que a condução se faz por migração catiônica. A migração catiônica pode gerar filamentos em formato de dendritos como explicado por Fowler, Devaney e Hagedorn (2003)

Hirose e Hirose (1976) foram uns dos primeiros pesquisadores que observaram a criação e destruição de filamentos em forma de dendritos num sistema onde o isolante consistia de um filme As_2S_3 amorfo foto-dopado com Ag. Ao se aplicar um campo elétrico, dendritos de Ag cresceram a depender da polaridade aplicada, porém ao inverter o sentido do campo elétrico nenhum dendrito crescido podia ser observado. A figura 22 apresenta o comportamento do crescimento em forma de dendritos do sistema.

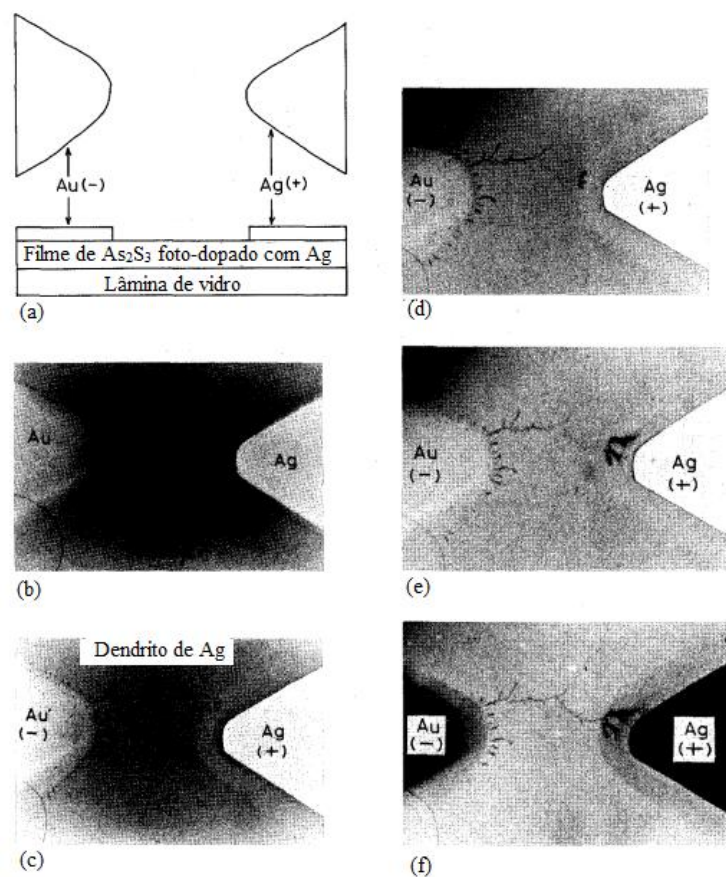


Figura 22 – (a) Ilustração esquemática da visão lateral do dispositivo com eletrodos de Au e Ag. (b) Dispositivo sem aplicação de tensão. (c) e (d) Crescimento em forma de dendritos após aplicação da tensão mostrando o crescimento dos filamentos. (e) e (f) Filamentos formados .

Tendo como foco uma revisão sobre a comutação resistiva nano-filamentar Kim, Jeong e Hwang (2011) apresentaram imagens de filamentos em forma de dendritos (figura 23). As observações indicaram que a estrutura cristalina dos materiais que apresentam CR pode influenciar a forma como os filamentos condutores podem crescer. Por exemplo, no caso de materiais amorfos não há sítios preferenciais para a formação dentro da matriz, e neste caso os filamentos não crescem num caminho preferencial, mas sim de forma aleatória. Como resultado das condições estruturais da matriz, a forma de crescimento dos filamentos por condução catiônica pode assemelhar-se à forma de uma árvore. Nos materiais cristalinos, de acordo com esses autores, vacâncias de oxigênio podem gerar defeitos que podem favorecer um caminho para a formação filamentar.

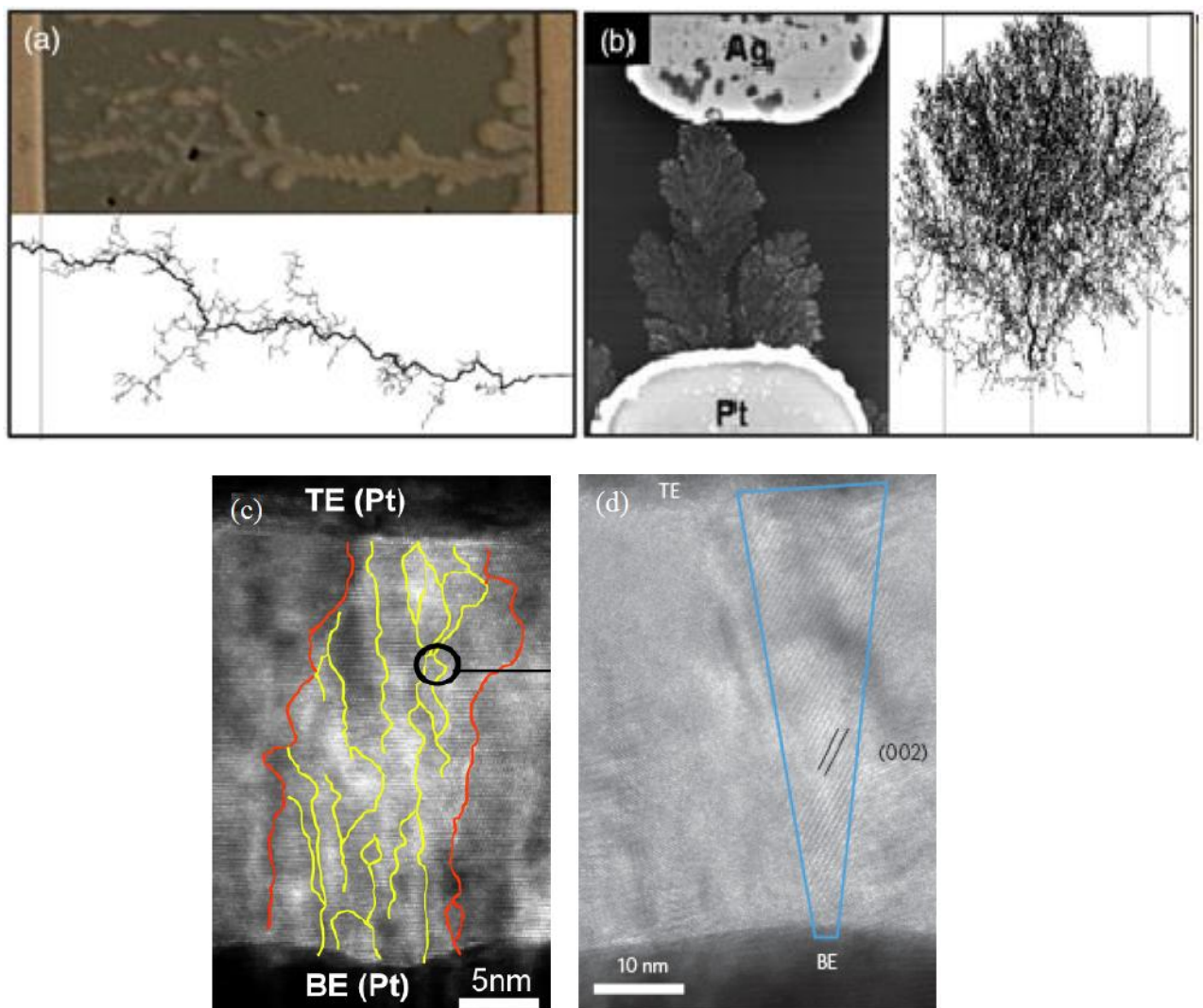
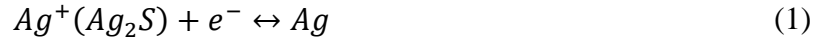


Figura 23 - (a) O painel superior apresenta um filamento de Ag na estrutura Ag/Ag-Ge-Se/Ni, o painel inferior mostra a simulação do filamento. (b) O painel da esquerda apresenta o filamento de Ag no sistema Ag/H₂O/Pt, o painel da direita mostra a simulação do crescimento do filamento. Ambas as imagens são para isolantes amorfos. (c) e (d) Filamentos num filme fino monocristal de SrTiO₃ e num filme fino policristalino de NiO, respectivamente .

Dessa forma, como o anodo é feito de um material eletroquimicamente ativo, a aplicação de um campo elétrico externo faz com que átomos metálicos do anodo sejam oxidados e dissolvidos no interior do condutor iônico . No caso para Ag_2S , a reação química ocorre no anodo e no catodo:



Os átomos do metal podem ser dissolvido nas bordas do filamento condutor ao mudar a polaridade da tensão aplicada, ou pode-se aniquilar o filamento em alguns casos, que resulta na comutação do sistema para estado OFF .

2.3 A MIGRAÇÃO ANIÔNICA

Em muitos óxidos, os defeitos de oxigênio (vacâncias de oxigênio) possuem mobilidade maior que a de cátions, e neste caso durante a formação filamentar, um número apreciável de vacâncias de oxigênio migram para o cátodo . No caso de materiais como TiO_2 , a reação de redução ocorre da seguinte forma:



A redução da valência no metal torna o óxido numa fase metálica e forma o caminho condutor. No entanto, no anodo a reação de oxidação pode produzir gás oxigênio de acordo com:



na qual $V_o^{\cdot\cdot}$ representa as vacâncias de oxigênio com carga +2, e O_o os íons de oxigênio regulares nos seus sítios . Contudo, a distribuição das vacâncias pode não ser uniforme, e facilitar o processo de formação . A figura 24 mostra uma representação esquemática da migração das vacâncias.

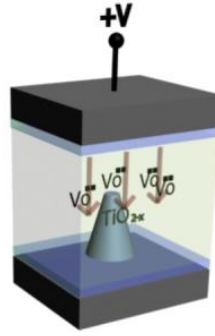


Figura 24 – Diagrama esquemático da migração das vacâncias e do crescimento do filamento condutor, vindo do eletrodo de TiO_2 , neste exemplo.

Qi *et al.* (2013) investigaram as curvas I - V em um monocristal de ZnO crescidos em nano-ilhas com cerca de 30 nm de diâmetro e 40 nm de altura sob diferentes limites de correntes (CC). Os autores propuseram que o mecanismo de comutação observado nas amostras é controlado por movimento de vacâncias de oxigênio, que formam um nano-filamento condutor. A figura 25 apresenta a imagem formada por AFM das nano-ilhas de ZnO e um esquema da utilização de cantilever condutor para a indução da comutação.

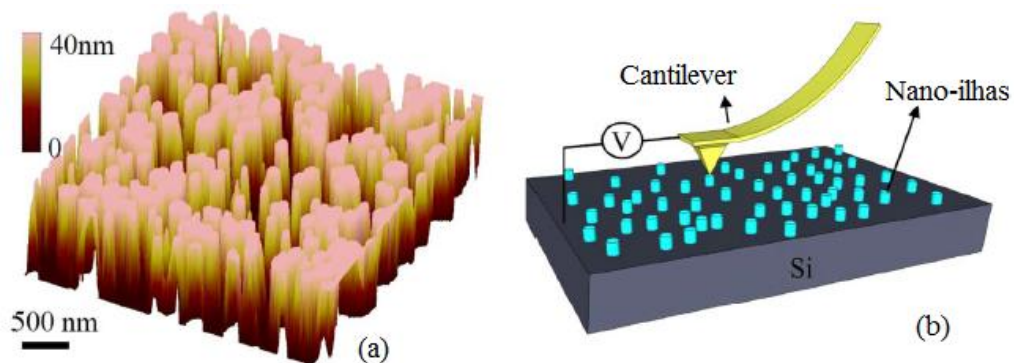


Figura 25 – (a) Imagem 3D de AFM das nano-ilhas de ZnO. (b) Esquema da utilização do cantilever condutor do AFM para as medidas I - V .

Durante as medidas de comutação resistiva, varreu-se a tensão (0) de 0 – 10 V, (1) de 5 – 0 V, (2) de 0 – -5 V, (3) de -5 – 0 V e (4) de 0 – 5 V. A corrente foi mantida em 5 nA em (0), 10 nA em (2) até (4). Os autores explicam que no processo (0) as nano-ilhas estão no estado HRS e comutam para o estado LRS ao atingir a tensão de 9 V, e no processo (1) e (2) as nano-ilhas se encontram no estado LRS até atingir a tensão de -2,6 V comutando, então, para o estado HRS num comportamento bipolar da CR. Os processos (3) e (4) são similares às aos processos (1) e (2) (figura 26).

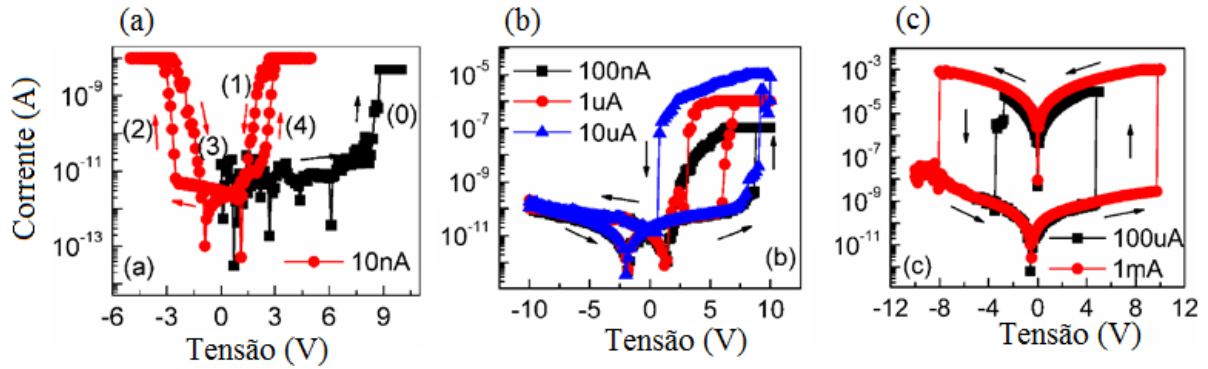


Figura 26 – Característica bipolar da CR de filmes finos de ZnO (a) sob um limite de corrente CC = 10 nA; (b) CC variando de 100 nA a 10 μ A; (c) CC = 100 μ A e 1mA. Em (a) comportamento bipolar de início, (b) auto retificador bipolar e (c) CR comum .

O autores Qi *et al.* (2013) explicam que os comportamentos apresentados na figura 26 são atribuídos a um grande aumento de vacâncias de oxigênio gerados da reação de oxidação da Eq. 1, migrando para o catodo. A porção das nano-ilhas próxima ao catodo se torna fortemente dopada com vacâncias de oxigênio, agindo como doador na matriz do ZnO, o que resulta na comutação para o estado condutor apresentando um comportamento bipolar, esquematizado na figura 27.

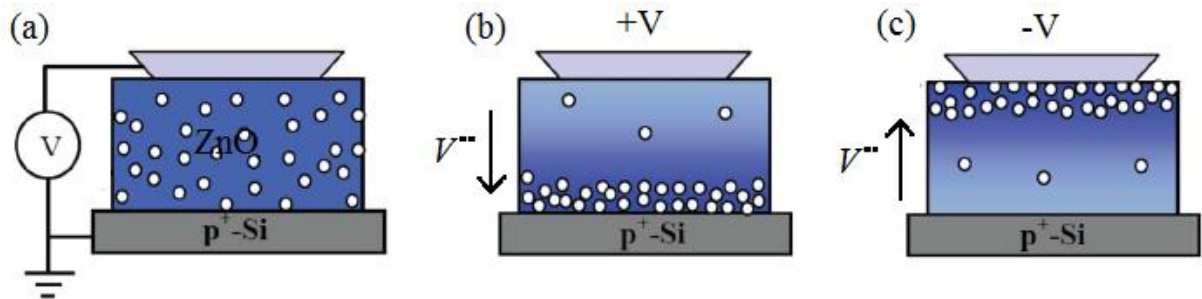


Figura 27 – Ilustração esquemática do mecanismo de CR induzida por AFM nas nano-ilhas de ZnO/Si. (a) Esta inicial mostrando a dispersão das vacâncias. (b) Após a aplicação de um campo elétrico, as vacâncias de oxigênio migram para no sentido do campo aplicado. (c) Comportamento bipolar da migração das vacâncias de oxigênio (adaptado de).

2.4 A COMUTAÇÃO RESISTIVA EM FILMES FINOS DE ZnO

O óxido de zinco (ZnO) pode ser encontrado na natureza a partir do mineral zincita, sendo obtido através da queima desse minério, ou através da calcinação do hidróxido, nitrato ou carbonato de zinco . O ZnO pode ainda ser obtido por um processo de aquecimento do

sulfeto de zinco (ZnS) na presença de oxigênio, resultando em ZnO e dióxido de enxofre (SO₂) .

O óxido de zinco é um semicondutor que possui estrutura cristalina hexagonal compacta do tipo wurtzita com parâmetros de rede $a = 0,3260$ nm e $c = 0,5214$ nm , na qual os átomos estão dispostos de forma tetraédrica num única direção. Nessa estrutura, há camadas de Zn que se alternam com camadas de oxigênio como demonstrado na figura 28.

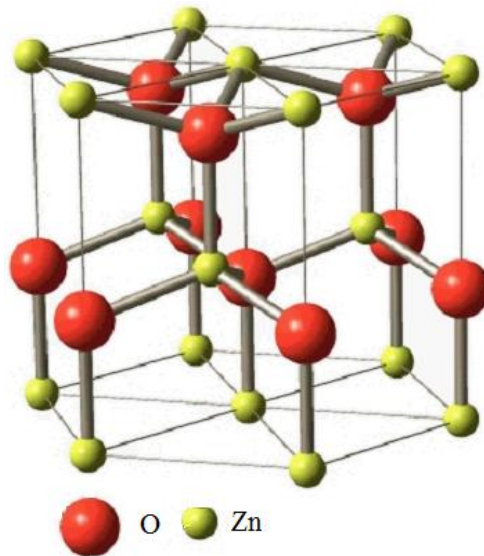


Figura 28 – Estrutura hexagonal compacta do tipo wurtzita do ZnO. A esfera vermelha representa o átomo de oxigênio e a esfera amarela representa o átomo de zinco .

Em nanoestruturas, o ZnO já é bastante utilizado em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos, em que na forma de filmes finos abrangem aplicações desde sensores, transdutores, catalizadores, eletrodos de tela plana, células solares até dispositivos de memórias resistivas [49,50].

Kurkeja, Das e Misra (2009) cresceram filmes finos de ZnO através da técnica de PLD sobre Pt/Ti/SiO₂/Si com espessura de 90 nm, com objetivo de desenvolver memórias resistivas transparentes. Para o eletrodo superior foi utilizado um contato de platina por pressão com diâmetro de ~ 250 μ m e uma camada de platina como eletrodo de baixo. Inicialmente uma tensão de 3,5 V foi aplicada para induzir o processo de formação, o que corresponde a um campo elétrico de $\sim 0,39$ MV/cm. Após o processo de formação, a voltagem foi varrida de 0 a 1,1 V. Uma queda repentina da corrente é observada na tensão de $\sim 0,55$ V, indicando uma mudança da resistência, levando o dispositivo ao estado HRS, em um comportamento unipolar (figura 29). O mecanismo de comutação, de acordo com os autores,

ainda não é muito bem compreendido, contudo o modelo que tem sido adotado para explicar esse fenômeno é a teoria filamentar. De acordo com os autores, filamentos condutores são um tipo de defeito estendidos na matriz isolante na qual podem ser criados pelo alinhamento de defeitos pré-existentes como vacâncias de oxigênio, zinco intersticial e deslocamentos ao longo dos contornos dos grãos, esse alinhamento é gerado pelo campo elétrico externo. Durante a aplicação do campo elétrico, cargas armadilhadas nestes defeitos alinhados podem superar o potencial dos defeitos e então o filamento conduzirá a corrente.

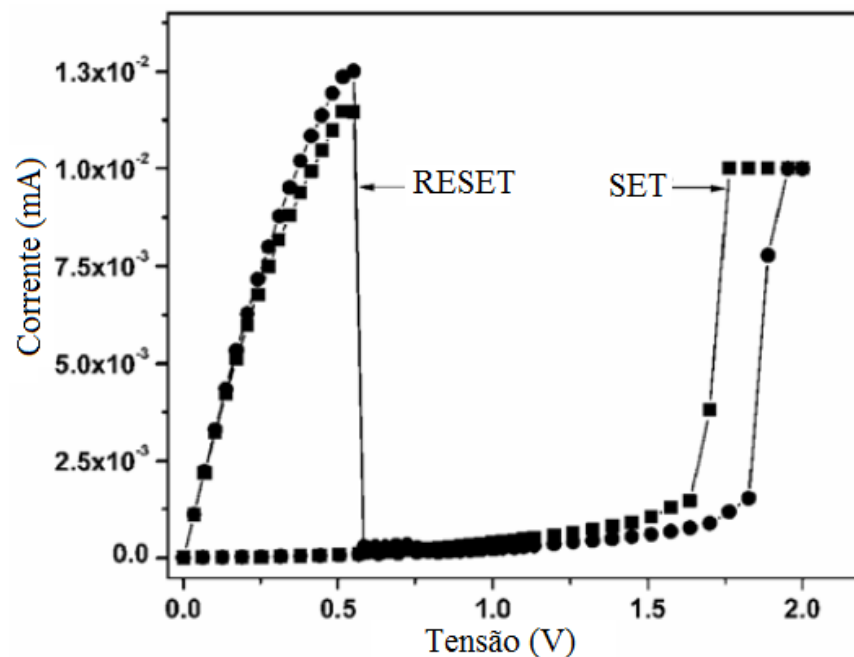


Figura 29 – Curva I - V do filme fino de ZnO (90 nm) depositado sobre Pt/Ti/SiO₂/Si através de PLD .

Para entender o mecanismo de condução do ZnO no que tange ao modelo filamentar, os autores explicam que as curvas I - V devem ser plotadas em escala \log - \log . A figura 30 (a) apresenta a curva I - V em escala \log - \log , no estado LRS do dispositivo, pode-se perceber que na região de baixas tensões, a característica I - V é linear, indicando uma condução tipo ôhmica (região $< 0,2$ V). Entretanto, em altas tensões ($> 0,2$ V) a curva I - V mostrou um desvio suave da linearidade atribuída ao aquecimento que induz um aumento da resistência do filamento condutor, até a comutação para o estado HRS. A figura 30 (b) apresenta a curva I - V em escala \log - \log para o estado HRS do dispositivo. A linearidade é atribuída à presença de pequenas concentrações de filamentos condutores mesmo depois da ruptura, fato também observado por Seo *et al.* (2004) .

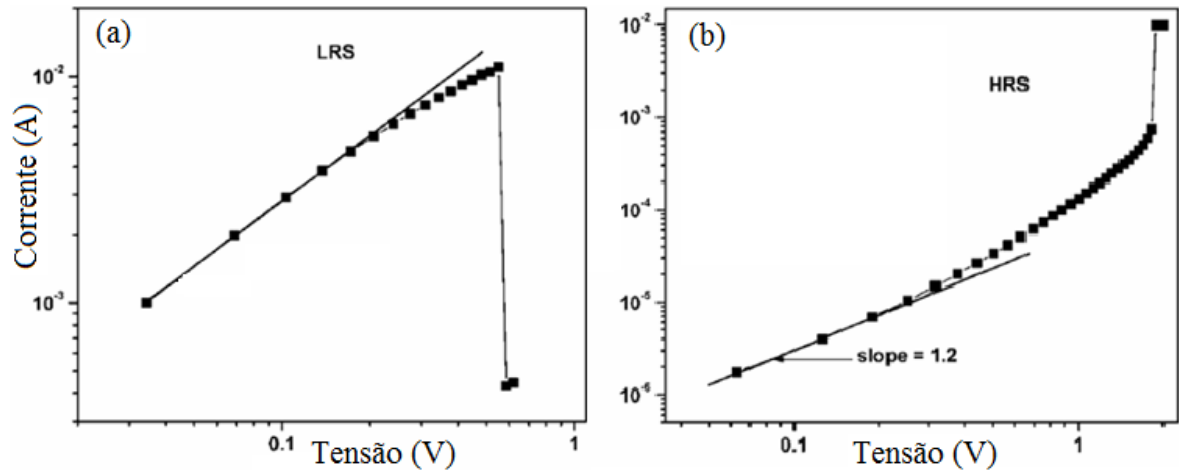


Figura 30 – (a) Curva *log-log* de *I-V* do ZnO no estado LRS. (b) Curva *log-log* de *I-V* do ZnO no estado HRS .

Chang *et al.* (2008) cresceram filmes finos de ZnO (100 nm) sobre um substrato de Pt/Ti/SiO₂, através de um sistema de *sputtering*. O eletrodo superior de platina (220 μ m de diâmetro) foi depositado também por *sputtering*, utilizando uma máscara metálica. A figura 31 (a) apresenta o padrão DRX da amostra de ZnO/Pt. O pico acentuado (002) do filme de ZnO indica alta orientação e boa cristalinidade da amostra. A imagem obtida por MEV da seção transversal (figura 31 (b)) revela que o filme de ZnO possuiu estrutura colunar crescendo na direção normal ao substrato. Essa estrutura colunar está associada com o crescimento ao longo do eixo *c* da estrutura hexagonal do ZnO.

As propriedades de comutação resistiva estão apresentadas na figura 31 (c), na qual a curva *I-V* do dispositivo tipo capacitor Pt/ZnO/Pt, se apresenta num comportamento unipolar. Utilizando um limite de corrente de 30 mA, varreu-se a tensão de forma cíclica, dez vezes no sentido de tensão positiva e dez vezes na polaridade oposta. Os autores explicam que a característica simétrica do comportamento é esperada devido à simetria da arquitetura do dispositivo. Apesar dos valores de *V*_{set} e *V*_{reset} oscilarem, a resistência no estado HRS e LRS não se sobrepõe fato que é importante para aplicações em memórias resistivas.

Para esclarecer a origem da comutação e o mecanismo da condução, os autores analisaram a curva da densidade de corrente versus campo elétrico (*J-E*) na escala *log-log* (figura 31 (d)). O coeficiente angular próximo a 1 indica um mecanismo de condução ôhmico nos estados HRS e LRS para regiões de campo elétrico baixo. Por outro lado, nas regiões de altos campos elétricos somente o estado LRS permanece no mecanismo de condução ôhmica, e o caráter não linear no estado HRS remete ao mecanismo de condução limitada por cargas

espaciais (modelo SCLC) controladas por armadilhas e barreira de Schottky. As armadilhas, neste estado de condução, de acordo com os autores, são mais provavelmente as vacâncias de oxigênio.

O mecanismo de comutação resistiva da transição entre os estado HRS e LRS é explicado pela teoria filamentar. Os autores explicam que a teoria filamentar diz que defeitos alinhados formam caminhos condutores extremamente estreitos no estado HRS, na qual no estado LRS estes defeitos se unem formando um caminho condutor mais forte. Uma vez que o filamento mais forte está formado, o comportamento se torna ôhmico. Posteriormente, com a aplicação do campo elétrico no estado LRS, através de efeito joule o filamento sofre uma ruptura e o dispositivo retorna para o estado HRS.

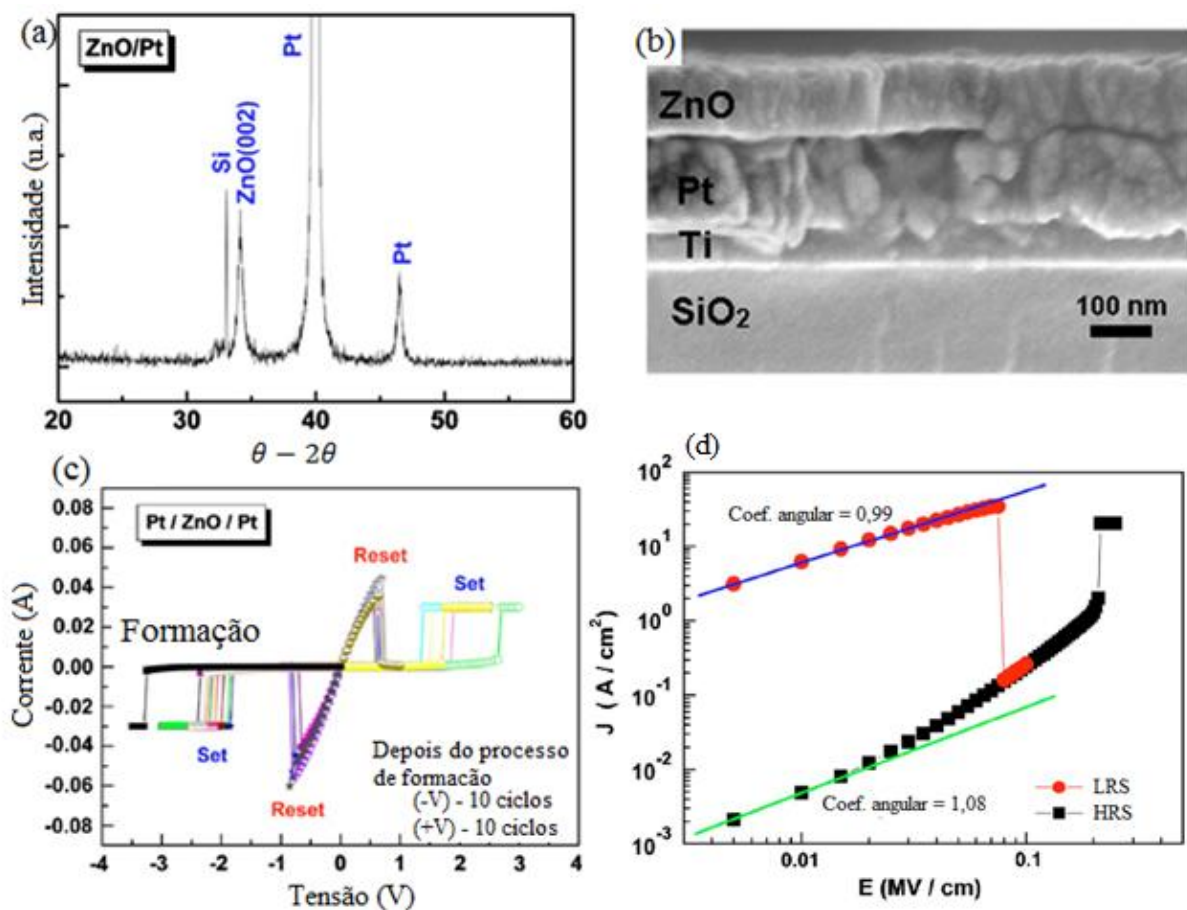


Figura 31 – (a) DRX da amostra de ZnO depositado sobre Pt/Ti/SiO₂/Si. (b) Imagem de MEV da seção transversal da amostra. (c) Comportamento I - V unipolar do dispositivo na geometria tipo capacitor Pt/ZnO/Pt, na qual 10 ciclos +V e – V foram analisados. (d) Escala \log - \log da curva J - E .

Seo *et al.* (2010) analisaram as características de filmes finos de ZnO para memórias resistivas de acesso aleatório. Em seu estudo, filmes finos de ZnO (50 nm) foram crescidos

com diferentes concentrações de oxigênio (0 ~ 50 %) e e diversos eletrodos (Al, Cr, Au, e Pt) foram utilizados como eletrodos superiores para verificar seus efeitos nas propriedades de CR do dispositivo metal/ZnO/Pt.

Para garantir a concentrações de oxigênio na matriz do ZnO, um fluxo de 20 cm³/s de Ar de O₂ foi mantido durante a deposição por *sputtering*, na qual a concentração de O₂ foi variada de 0 – 50 % [$C_{O_2}(\%) = c(O_2)/c(Ar + O_2)$]. Para os eletrodos superiores a espessura foi fixada em 10 nm para todos os tipos com diâmetro de 500 μm .

A figura 32 (a) os resultados de RBS (*Rutherford backscattering spectroscopy*) e de AFM do filme fino de ZnO. Esses resultados indicam que o filme de ZnO foi bastante uniforme (rms: < 1 nm) e que a quantidade de oxigênio é de 0,68 (para 0 % de O₂), 0,73 (para 10 % de O₂), 0,74 (para 20 % de O₂), e 0,75 (para 50 % de O₂).

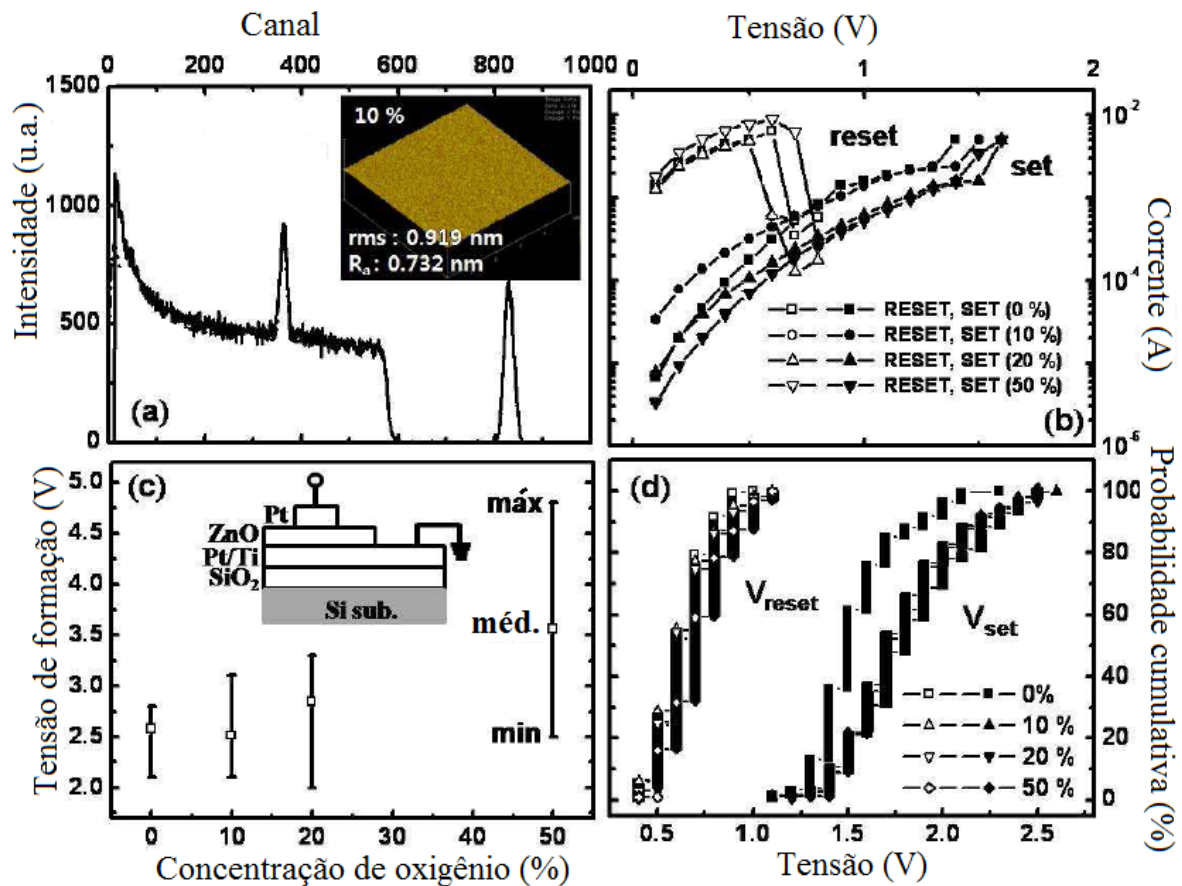


Figura 32 – (a) AFM e espectro RBS do filme fino de ZnO. A área de varredura é de 5 x 5 μm². (b) Comutação resistiva do dispositivo Pt/ZnO/Pt com diversas concentrações de oxigênio. (c) Distribuição estatística da tensão de formação; inset: esquema do dispositivo Pt/ZnO/Pt/Ti/SiO₂. (d) Distribuição cumulativa da tensão de SET e de RESET para diferentes concentrações de oxigênio (adaptado de).

A comutação resistiva do dispositivo Pt/ZnO/Pt (figura 32 (b)) indica uma uniformidade dos parâmetros V_{set} e V_{reset} com a concentração de oxigênio. A razão (LRS/HRS) tem magnitude de ordem 2. Como pode ser observado a partir da figura 32 (c) a tensão de formação aumenta com o aumento da concentração de ZnO. De acordo com os autores, já é sabido que o filamento condutor é composto de vacâncias de oxigênio na matriz do filme fino de ZnO e possui papel relevante na CR. Durante o processo de formação, os íons de oxigênio migram para o eletrodo superior pela aplicação do campo elétrico, e as vacâncias de oxigênio formam o filamento condutor. Portanto, a tensão de formação para construir o filamento condutor aumenta com o aumento da concentração de oxigênio, dado que a concentração de vacâncias de oxigênio diminui.

A distribuição cumulativa da tensão de SET e de RESET do dispositivo Pt/ZnO/Pt está mostrada na figura 32 (d). Cerca de 130 ~ 209 medidas foram realizadas para esses resultados. As medidas mostram que a tensão de RESET é mais uniforme que a tensão de SET, devido ao processo de SET ser mais aleatório que o de RESET, uma vez que a formação filamentar é determinada pela competição de diferentes caminhos condutores. No entanto, a tensão de SET não é seriamente afetada pela concentração de oxigênio como é o processo de formação. Por outro lado o processo de RESET é atribuído ao aquecimento joule que causa uma ruptura do filamento. Dessa forma durante o SET o que ocorre é a reconstrução de uma pequena região do local onde o filamento sofreu a ruptura, o que resulta a quase nenhuma influência da concentração de oxigênio durante o SET.

As análises em função dos eletrodos superiores estão mostradas na figura 33. Os dispositivos com Pt e Au como eletrodo superior exibiram boas características de CR, ao passo que os dispositivos com Cr e Al apresentaram um comportamento de CR mais pobre. Os autores Seo et al. explicam que esses resultados são atribuídos às funções trabalho serem diferentes para cada metal. No contato do metal com o semicondutor, o tipo de contato é determinado pela diferença entre a função trabalho do metal e o nível de Fermi do semicondutor. Como já é conhecido, a energia de *band gap* do ZnO é cerca de 3,2 eV e as funções trabalho: Pt (5,12 – 5,93 eV), Au (5,1 – 5,47 eV), Cr (4,5 eV) e Al (4,06 – 4,26 eV). Os altos valores de função trabalhos para Pt e Au facilitam a formação da barreira de Schottky com o filme de ZnO, ao passo que os valores mais baixos de função trabalho para Cr e Al implica na formação de uma barreira de Schottky mais fraca ou formação de um contato próximo ao ôhmico. Com uma barreira de Schottky alta, o alto campo elétrico no contato pode ajudar o movimento dos íons de oxigênio (ou as vacâncias) no processo de comutação,

alcançando uma CR estável. Porém, com uma barreira de Schottky fraca (contato ôhmico), os autores afirmam que uma CR instável e irreversível é observada.

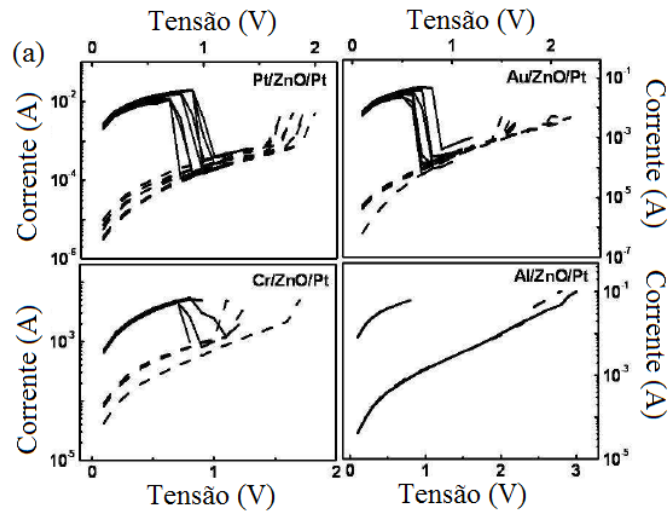


Figura 33 – (a) Comutação resistiva apresentando comportamento unipolar para os dispositivos (Pt, Au, Cr e Al)/ZnO/Pt em geometria tipo capacitor. As linhas pontilhadas representam o estado HRS e as linhas contínuas, o estado LRS .

O comportamento bipolar da comutação resistiva em filmes finos de ZnO_x com várias temperaturas de crescimento foram analisados por Bae *et al.* (2015) . Através da técnica de deposição por vapor químico de metalorgânicos (MOCVD – *Metalorganic chemical vapor deposition*) filmes finos de ZnO foram depositados sobre substrato de Pt/Ti/SiO₂/Si. Durante a deposição um fluxo de 100 cm³/s foi mantido e para cada amostra a temperatura foi variada de 300 °C a 500 °C por 10 min. Para as medidas de *I-V* foram depositados eletrodos de Pt com 100 nm de espessura e 280 μm de diâmetro.

As figuras 34 (a) e (b) mostram a seção transversal do filme de ZnO (80 nm) crescido a 400 °C, e o esquema da estrutura Pt/ZnO/Pt/Ti/SiO₂/Si com geometria tipo capacitor para análise da comutação resistiva. Os filmes crescidos a 300 °C e 500 °C as espessuras foram 100 nm e 110 nm, respectivamente.

As curvas histeréticas *I-V* do comportamento bipolar das amostras crescidas nas temperaturas de 300, 400 e 500 °C estão mostradas na figura 35 (b), (c) e (d). Primeiramente a tensão foi varrida com o seguinte ciclo: 0 V \rightarrow +3 V \rightarrow 0 V \rightarrow -2 V \rightarrow 0 V. Os filmes finos de ZnO crescidos a 300 e 400 °C exibiram CR bipolar assimétrica sem processo de formação. Os autores explicam que a razão disso está no fato de que há uma abundância de vacâncias de

oxigênio pré-existent, resultando em uma tensão de formação ser muito próxima da tensão V_{set} . No entanto a amostra crescida a 500 °C não apresentou CR.

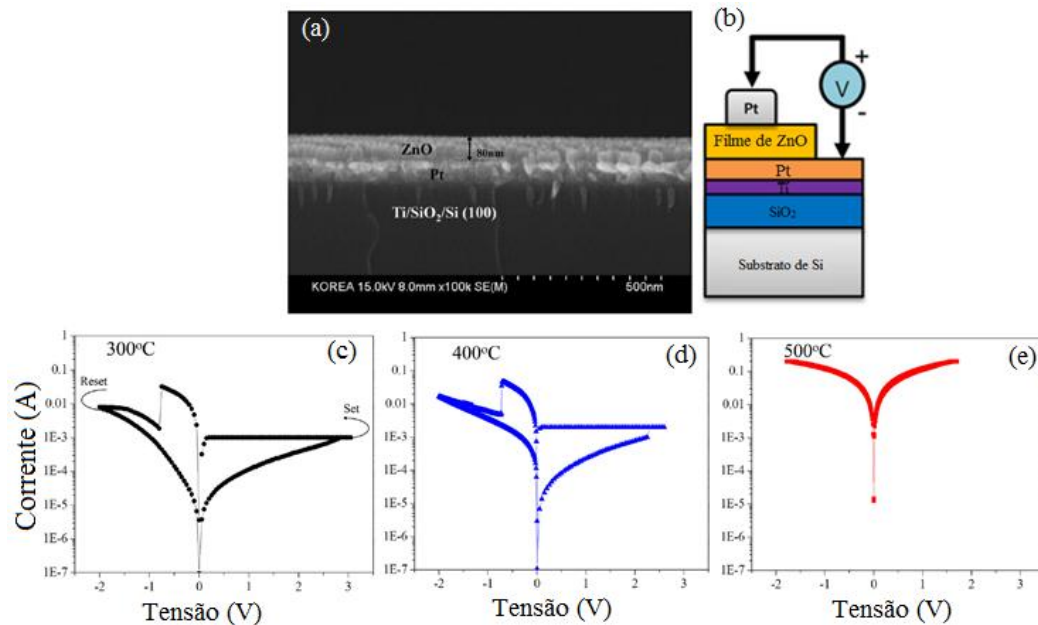


Figura 34 – (a) Micrografia obtida por MEV da seção transversal da amostra de ZnO crescida a 400 °C. (b) Esquema do dispositivo tipo capacitor com arquitetura Pt/ZnO/Pt/Ti/SiO₂/Si. Curva I - V das amostras crescidas a (c) 300 °C, (d) 400 °C e (e) 500 °C .

Durante a aplicação da tensão positiva do eletrodo de Pt, ocorre a geração de filamentos pela migração de vacâncias de oxigênio. Na varredura da tensão positiva para 0 V o estado LRS é mantido. O reset ocorre na varredura para a polaridade negativa na qual os filamentos construídos pelas vacâncias de oxigênio são aniquilados. Contudo esse fato não é observado para o filme crescido a 500 °C.

A explicação para a não observação da CR na amostra crescida a 500 °C, segundo os autores, é que a quantidade de íons O^{2-} é muito baixa. Com medidas de XPS (*XPS - X-ray photoelectron spectroscopy*) foi observado que a intensidade relativa de deficiência de oxigênio foi cerca de 2,1%, 1,0% e 3,2% para as amostras crescidas em 300, 400 e 500 °C respectivamente. Dessa forma, como os filamentos condutores são formados pelo alinhamento de defeitos estruturais como as vacâncias de oxigênio, uma quantidade certa de vacâncias de oxigênio é necessária para que o efeito da comutação ocorra. Neste caso, as amostras crescidas em 300 e 400 °C possuem os valores adequados de vacâncias, ao passo que o filme crescido a 500 °C possui vacâncias de oxigênio em excesso, o que facilita o fluxo da corrente elétrica entre os eletrodos. Portanto a comutação resistiva não é observada no filme de ZnO crescido a 500 °C.

3 MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

3.1 DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS

3.1.1 SPUTTERING

O sistema de *sputtering*, ou pulverização catódica, consiste basicamente de um equipamento contendo uma câmara evacuada, dois eletrodos, alvos sólidos para a pulverização e substratos para acomodar os filmes finos. Por definição, *sputtering* é a remoção de material da superfície de um alvo sólido através de transferência de momento linear. Na qual, a consistência do material removido é basicamente átomos simples, moléculas ou clusters do alvo .

No interior da câmara em baixas pressões ($10^{-6} - 10^{-7}$ Torr), mantém-se um fluxo constante de gás nobre como argônio (Ar). Uma diferença de potencial é aplicada aos eletrodos, e dessa forma, elétrons livres são acelerados pelo campo elétrico e colidem com os átomos do gás, causando ionizações. Os íons Ar^+ são acelerados pelo campo elétrico e atingem o catodo (onde se encontra o alvo feito do material a ser pulverizado) ejetando os átomos da superfície (figura 35). Os átomos ejetados vão para todas as direções, inclusive para o substrato, formando um filme fino do mesmo material que o alvo .

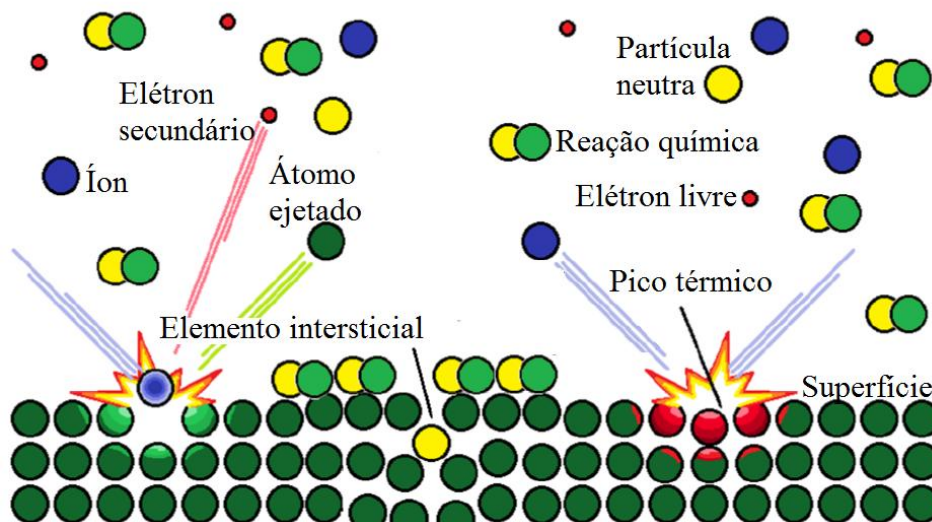


Figura 35 – Esquema representativo da pulverização catódica (*sputtering*). Íons de argônio (Ar^+) (bolas azuis) são acelerados por uma diferença de potencial em direção ao catodo, ao qual colidem com a superfície do alvo ejetando átomos do material (bolas verdes e amarelas). Durante essas colisões, ocorre aquecimento causando picos térmicos. Átomos ejetados podem reagir quimicamente durante a deposição

O processo de *sputtering* que utiliza uma fonte de radio frequência (RF) é baseado num catodo conectado a uma fonte de corrente alternada cuja frequência normalmente é de 13,56 MHz, resultando numa polarização alternada do alvo. As vantagens de se utilizar fontes em RF estão na possibilidade de se trabalhar com alvos cerâmicos (isolantes eletricamente), uma vez que quando o alvo está polarizado negativamente, íons positivos são atraídos em sua direção carregando-o positivamente, contudo no meio do ciclo seguinte, o alvo é polarizado positivamente, atraindo elétrons, o que resulta numa neutralização do alvo .

Uma estratégia que possibilita maior aproveitamento do sistema de *sputtering* é a utilização de um ímã próximo ao alvo, ou seja, ímãs são utilizados para que seus campos magnéticos aprisionem os elétrons e confinem o plasma próximo à superfície do alvo. A figura 36 esquematiza as linhas formadas pelos campos magnéticos, a incidência dos íons de Ar^+ na superfície do alvo, a ejeção de átomos (de Zn, por exemplo) e o posicionamento dos ímãs abaixo do alvo [56,58].

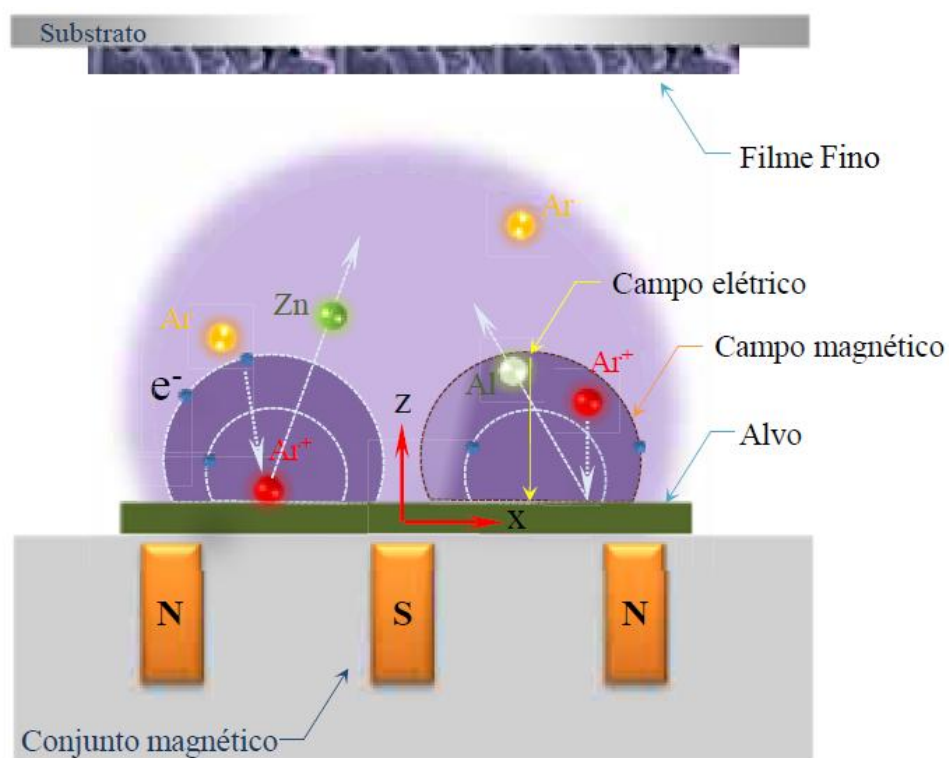


Figura 36 – Ilustração do sistema de *magnetron sputtering*, na qual átomos de Ar são ionizados por elétrons aprisionados pelo campo magnético, e acelerados pelo campo elétrico atingindo a superfície de um alvo, causando a ejeção de átomos de Zn (como exemplo). O substrato onde o filme fino será depositado, neste esquema, está posicionado acima catodo .

Neste trabalho foi utilizado um sistema de *magnetron sputtering* da AJA International localizado no Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Sergipe

(figura 37). Um alvo cerâmico de ZnO foi posicionado na fonte RF, em seguida uma pressão de base cerca de 10^{-6} Torr foi mantida para todas as deposições das amostras.

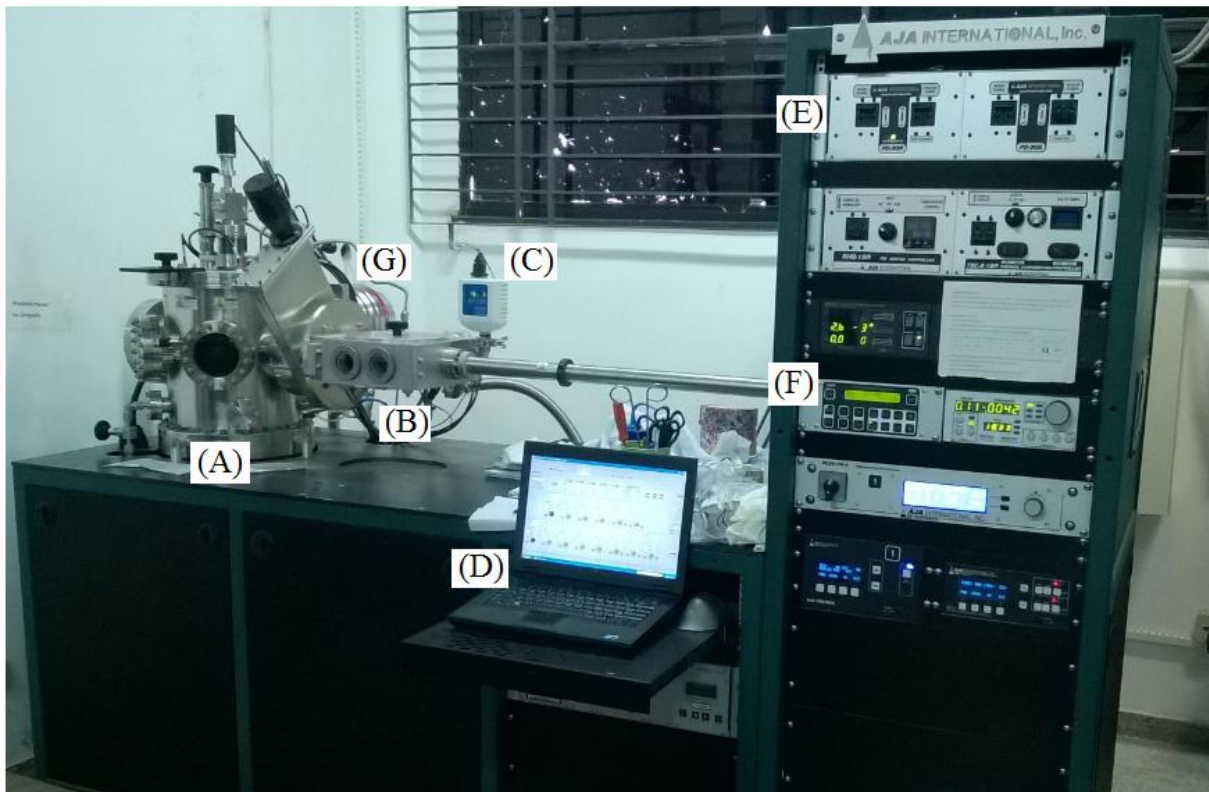


Figura 37 – Sistema de *magnetron sputtering* da AJA International do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Sergipe. (A) Câmara de deposição. (B) *Load-lock* para transporte de substratos para dentro da câmara de deposição. (C) Barômetro. (D) Controle digital. (E) Chaves de ligar e desligar o equipamento e as bombas de vácuo. (F) Controle analógico. (G) Bomba de vácuo da câmara de deposição.

3.1.2 DEPOSIÇÃO DOS FILMES FINOS DE ZnO

Amostras de filmes finos de ZnO(*t*) foram depositadas em função do tempo através de um sistema de *magnetron sputtering* da AJA International, na qual *t* variou de 3 min a 3 h. As deposições foram realizadas sem aplicação de temperatura e sem aplicação de fluxo de oxigênio, cujas pressões de base foram da ordem de 10^{-6} Torr. Uma pressão de trabalho de 20 mTorr de Ar foi utilizada em todas as deposições mantendo-se um fluxo constante de 20 cm³/s. Uma potência de 100 W em RF foi aplicada num alvo de ZnO com 99,9 % de pureza.

Os substratos utilizados foram de dois tipos: ITO/vidro e Pt/vidro. Os substratos de Pt/vidro foram preparados por outro sistema de *sputtering* de bancada, localizado no Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe. Um alvo de Pt puro foi

posicionado na fonte DC, e depositou-se 80 nm de Pt sobre substratos de vidro (limpos com álcool isopropílico e secos em ar atmosférico em temperatura ambiente).

3.2 TRATAMENTO TÉRMICO

3.2.1 TRATAMENTO TÉRMICO NO FORNO TUBULAR

Tratamentos térmicos puderam ser realizados nas amostras através de um forno de fabricação própria, na qual foi implementado um sistema de fluxo de gás O_2 . A figura 38 apresenta uma fotografia do sistema de forno tubular incluindo o sistema de controle de temperatura, tubulação de cobre e o posicionamento dos equipamentos.



Figura 38 – Fotografia do forno tubular de fabricação própria, utilizado para tratamentos térmicos até 800 °C. (a) botão on/off para ligar o controlador do forno; (b) controle manual de taxa de aquecimento por pulsos de tensão; (c) chaves de seleção de temperatura; (d) torneira para entrada de gás O_2 ; (e) tubo de cobre para conduzir o gás para o interior do forno; (f) forno; (g) termopar; (h) reostato para controle da tensão aplicada nas resistências de aquecimento no interior do forno; (i) cilindro de gás oxigênio.

Para os tratamentos térmicos, uma temperatura de 500 °C foi mantida por 4h, com aplicação de fluxo de oxigênio. As amostras foram depositadas no interior do forno e em seguida, a entrada do forno foi fechada com auxílio de um cilindro refratário de (Al_2O_3) para criar, além de um ambiente rico em O_2 , uma pressão interna desse gás para que um rendimento maior de oxigenação fosse alcançado.

3.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

As fases cristalinas das amostras foram identificadas por de medidas de difratometria de raios X (DRX), em condições ambientes e utilizando a geometria Bragg-Brentano, através da radiação $\text{CoK}\alpha 1$. Para a realização das medidas, foi utilizado um difratômetro Rigaku RINT 2000/PC do Departamento de Física na Universidade Federal de Sergipe (UFS) (figura 39).

A técnica de DRX é bastante importante, uma vez que é possível determinar a estrutura cristalina e o grau de cristalinidade das amostras, além de indicar quantitativamente as fases cristalinas, determinar os parâmetros de célula unitária, texturização e tamanho dos cristалitos .

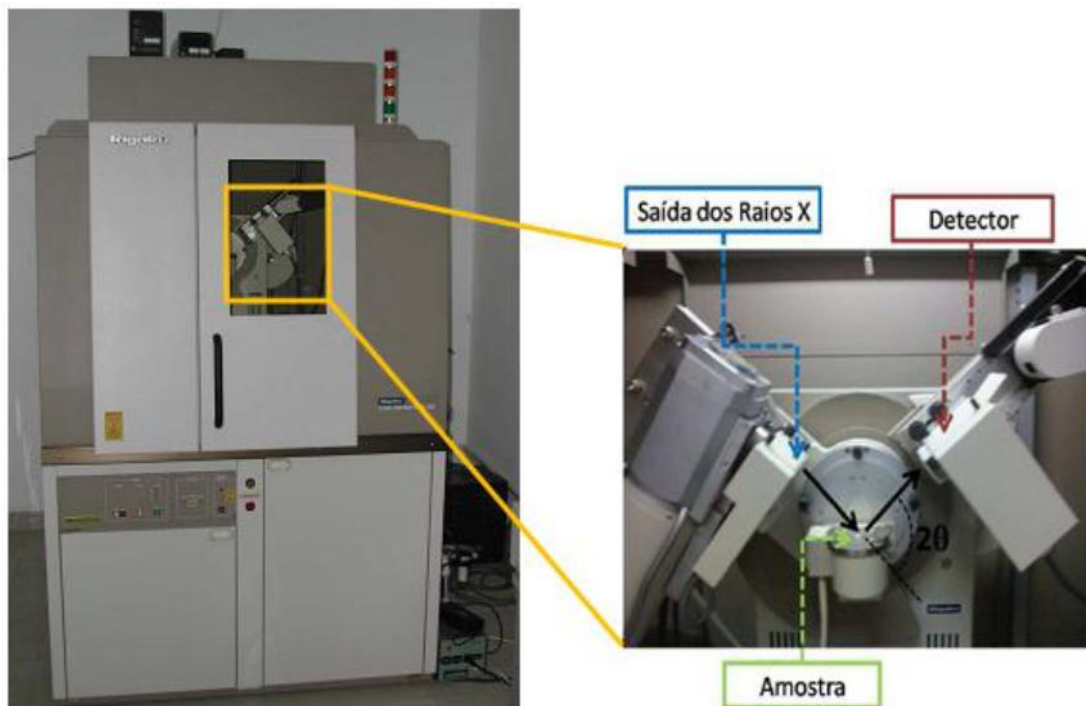


Figura 39 - Difratômetro Rigaku 2000/PC do Departamento de Física na Universidade Federal de Sergipe. A ampliação destaca o posicionamento da saída dos raios X, da amostra e do detector .

Os raios X são formados no interior de um tubo de raios X quando um feixe de raios catódicos (elétrons acelerados), emitidos por efeito termoiônico no filamento aquecido, atingem o alvo (anodo). Ao se colidir com o anodo, os elétrons acelerados são freados produzindo um espectro contínuo e outro discreto (figura 40) .

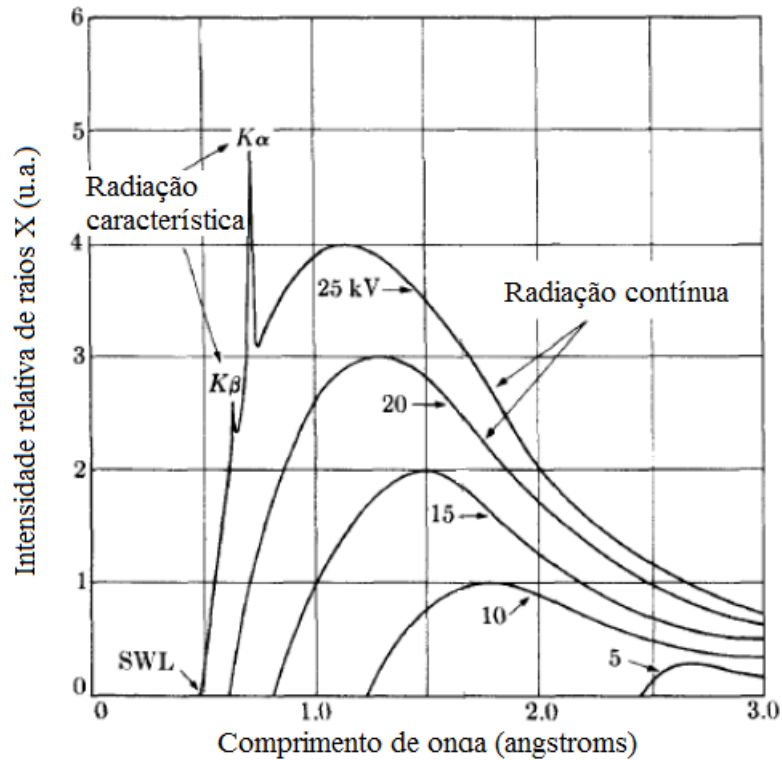


Figura 40 - Espectro de raios X emitidos com alvo de molibdênio em função da tensão aplicada .

Os raios X formados incidem na amostra, na qual ao considerar dois ou mais planos cristalinos na estrutura cristalina dessa amostra (figura 41), a difração do feixe incidente pode ocorrer de forma construtiva e destrutiva. A condição para que haja interferência construtiva vai depender da diferença do caminho percorrido pelos raios X e do comprimento de onda da radiação incidente. A lei de Bragg (eq. 4) expressa a condição para que haja a difração construtiva:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (4)$$

$$n = (1, 2, 3, \dots)$$

na qual, n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d é a distância entre dois planos cristalinos, e θ é o ângulo de incidência. Cada plano cristalino do sólido, representados pelos índices de Miller (hkl), se comporta como um espelho semitransparente, refletindo uma parte da radiação e transmitindo outra parte. O raio difratado percorre duas vezes a distância $d\sin\theta$ para que haja a difração construtiva, correspondente a n vezes o comprimento de onda .

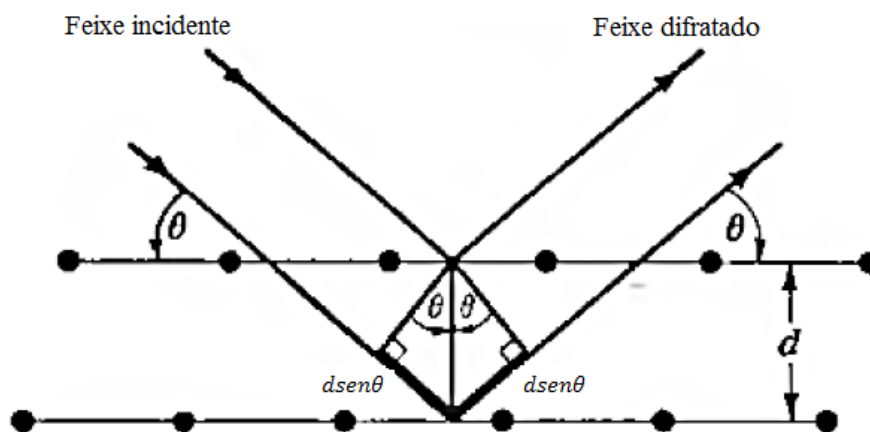


Figura 41 – Representação esquemática do feixe de raios X incidente ao plano cristalino e do feixe de raios X difratado .

Para as amostras aqui estudadas, um padrão de difração de raios X foi obtido para cada amostra, na qual foi utilizado uma tensão de aceleração 40 kV com uma corrente de 40 mA. As medidas foram realizadas utilizando-se o tipo de varredura *step-scan* com um passo de $0,02^\circ$ para um tempo de contagem de 5 s. O ângulo de varredura variou de $2\theta = 20^\circ$ a 80° , na qual uma fenda de divergência de 5 mm foi utilizada na abertura do tubo de raios X e uma fenda de 0,6 mm para o detector.

3.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN

As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas através de um Espectrômetro de microscópio Raman Senterra da Bruker localizado no Núcleo de Petróleo e Gás de Sergipe (NUPEG) na Universidade Federal de Sergipe (figura 42). A fonte de excitação foi um laser com comprimento de onda 785 nm e potência de 100 mW, com resolução de 3 cm^{-1} . Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

A espectroscopia Raman é uma técnica que é baseada em espalhamento inelástico da luz monocromática incidente numa amostra, como a luz de um laser. Através desse espalhamento inelástico, é possível estudar os sólidos ou líquidos, ou até mesmo amostras gasosas.



Figura 42 - Espectrofotômetro Senterra da Bruker localizado no Núcleo de Petróleo e Gás de Sergipe na Universidade Federal de Sergipe.

Nesta técnica, fótons de luz provenientes do laser são absorvidos pela amostra, e são reemitidos de duas formas possíveis. Os fótons reemitidos podem ter frequência aumentada ou diminuída se comparada com os fótons incidentes, esse efeito é denominado espalhamento Raman . A mudança na frequência dos fótons reemitidos fornece informações sobre os modos vibracionais, das moléculas que compõe a amostra. Esse efeito é baseado na deformação molecular causada pela aplicação de um campo elétrico (E) de uma onda eletromagnética incidente, causando uma polarização α da molécula. Após a interação do campo elétrico com a molécula, um momento de dipolo elétrico (p) é induzido de tal forma que:

$$p = \alpha E \quad (5)$$

A deformação é periódica, e dessa forma, as moléculas começam a vibrar com uma frequência característica ν_m , ou seja, os fótons do laser com frequência ν_0 excitam as moléculas e transformam-nas em dipolos oscilantes. Esses dipolos oscilantes emitem luz de três formas diferentes, espalhamento Rayleigh, espalhamento Raman Stokes e espalhamento Raman anti-Stokes (figura 43) .

No espalhamento Rayleigh, uma molécula sem modo Raman ativo, absorve um fóton com frequência ν_0 , e ao voltar ao estado vibracional fundamental, há a emissão de um fóton com a mesma frequência ν_0 . No entanto, para o espalhamento Raman Stokes, ou simplesmente Stokes, ao absorver o fóton com frequência ν_0 , a molécula com modo Raman ativo, parte da energia do fóton é transferida para o modo Raman ativo e, dessa forma, a

frequência emitida será $\nu_0 - \nu_T$. Entretanto, para o espalhamento anti-Stokes, a molécula que já se encontra em um estado vibracional excitado, ao absorver o fóton com frequência ν_0 , a remissão ocorrerá com um fóton de frequência $\nu_0 + \nu_T$.

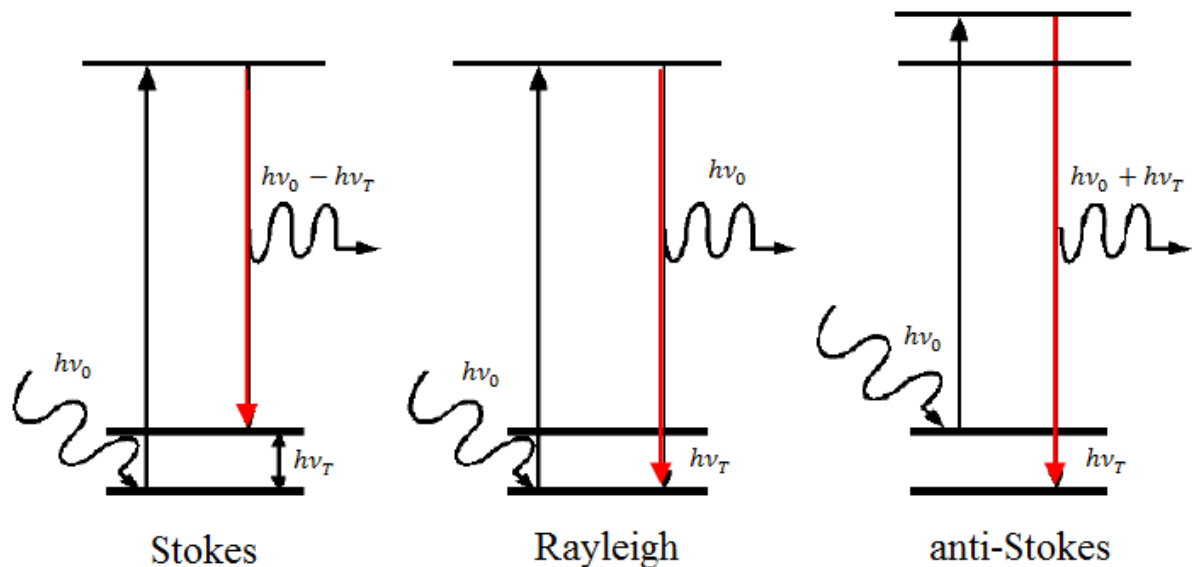


Figura 43 – Diagrama esquemático ilustrando as transições básicas do espalhamento Stokes, Rayleigh e anti-Stokes. Na qual, ν_T é um modo Raman ativo.

Os modos normais de vibração num sistema podem ser compreendidos como ondas elásticas no sólido. Ou seja, a energia desses modos pode ser quantizada, na qual o quantum de energia é conhecido como fônons .

O espectro de fônons possui geralmente diversas componentes associadas à ativação dos diferentes modos vibracionais característicos da rede cristalina. Como por exemplo, a componente dos fônons óticos existe em todos os cristais que possuam mais que um átomo por célula unitária. Este modo vibracional possui dois tipos, o ótico longitudinal (LO) e o modo ótico transversal (TO) que resultam numa deformação da rede [60,63].

O modo vibracional acústico também possui dois tipos, o modo acústico longitudinal (LA) e o acústico transversal (TA), na qual todos os átomos na célula unitária movem-se essencialmente em fase. No entanto, no modo ótico os átomos se movem em oposição de fase, resultando numa célula inalterada em intervalos de tempo de observação macroscópico [60,63]. Uma representação desses modos está na figura 44, onde é possível identificar os modos LA, LO, TA e TO pertencentes a uma célula unitária.

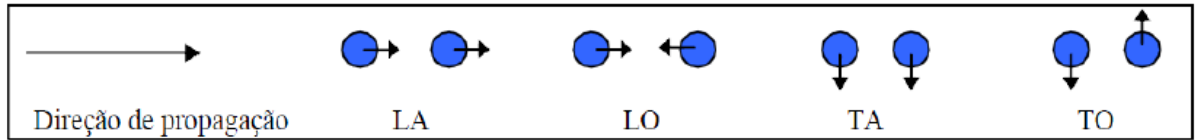


Figura 44 – Representação dos modos vibracionais: L (longitudinal), T (transversal), A (acústico), O (ótico). A seta a esquerda indica a direção de propagação da radiação incidente .

3.5 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

3.5.1 OBTENÇÃO DAS CURVAS I - V

Para as análises de comutação resistiva, as amostras foram construídas na arquitetura esquematizada na figura 45 com estrutura em duas pontas para realização das medidas. O eletrodo de baixo de Pt (80 nm) foi mantido aterrado durante todas as medidas. A tensão de operação foi mantida no eletrodo superior de Pt ajustável, em formato de seta, cuja ponta possuiu ~0,2 mm de diâmetro.

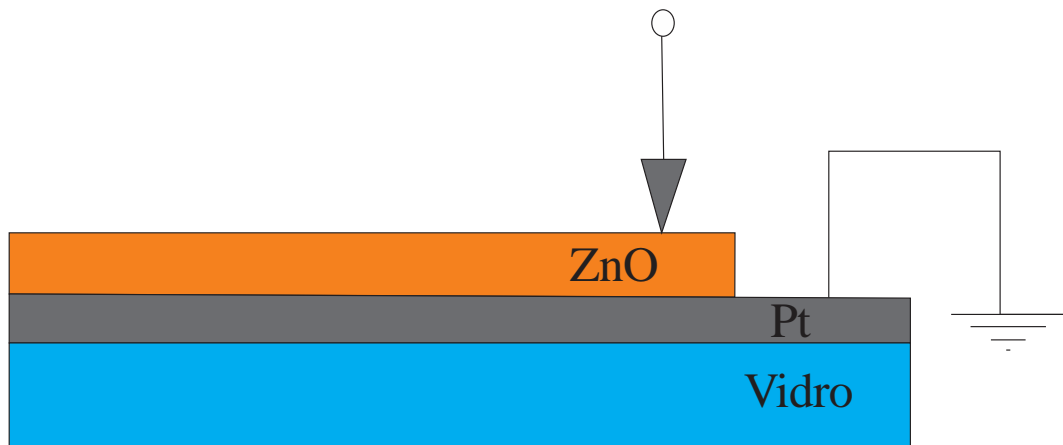


Figura 45 – Esquema do dispositivo Pt/ZnO/Pt. O eletrodo superior de Pt em forma de seta, foi utilizado para as tensões de operação. O eletrodo de baixo de Pt (80nm) foi mantido aterrado.

As curvas I - V para os testes de comutação resistiva foram obtidas utilizando uma fonte de tensão-corrente Keysight B2901A da Agilent pertencente ao Departamento de Física na Universidade Federal de Sergipe (figura 46).



Figura 46 – Fonte de tensão-corrente utilizada para as medidas elétricas do modelo Keysight B2901A da Agilent.

As medidas de comutação resistiva para as amostras de Pt/ZnO(*t*)/ITO e Pt/ZnO(*t*)/Pt foram realizadas em testes unipolares e bipolares. Após aterrar o eletrodo de baixo no equipamento, o eletrodo superior ajustável de Pt foi encostado na superfície da amostra a ser analisada.

Cada medida foi realizada através de varredura, na qual o tempo de coleta de medida para cada valor de tensão foi de 0,5 s. A tensão de base foi mantida em 0 V, ou seja, ao ligar a fonte de alimentação não houve aplicações de tensões para não induzir migrações iônicas nas amostras.

Para os testes unipolares, a tensão foi varrida, primeiramente, positivamente até a observação do crescimento abrupto da corrente. Após o SET ser observado, o limite de corrente (CC) foi aumentando aos poucos, até a observação do RESET.

Para os testes bipolares, a tensão também foi varrida positivamente até a observação do SET. No entanto, depois do SET a fonte foi desligada, e depois a tensão foi varrida negativamente até se observar a queda abrupta da corrente. Após o RESET ser observado, varreu-se a tensão positivamente, completando o ciclo de histerese característico de comportamentos bipolares.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X DOS FILMES FINOS DE ZnO/ITO

As medidas de difração de raios X das amostras de ZnO(*t*)/ITO, onde *t* variou de 3 min a 3 h, revelaram uma estrutura cristalina hexagonal do tipo wurtzita, sem apresentar fases espúrias (figura 47). Este fato indica que somente a fase estrutural do ZnO se fez presente nas amostras. No entanto, há a possibilidade da existência de fases secundárias suficientemente pequenas que não puderam ser detectadas nas medidas de DRX.

No padrão de DRX mais inferior da figura 47 observa-se o padrão característico do ITO utilizado como substrato dessas amostras. Logo acima está o padrão de DRX de uma amostra de ZnO (30 min) depositada sobre vidro, na qual apenas é possível observar a presença de um único pico de difração (002), característico do crescimento ao longo do eixo *c* perpendicular ao plano do substrato. Os padrões para as amostras de ZnO (3h-30min)/ITO apresentam um único pico característico do plano (002) do ZnO e os picos característicos do substrato de ITO. Para confirmar os picos de difração, foi utilizado o banco de dados do ICSD (*ICSD - Inorganic Crystal Structure Database*) com PDF - 01-074-0534 36-1451 para o padrão relativo ao ZnO e PDF - 01-089-4596 para o ITO. É observado que à medida que a espessura de ZnO diminui, a intensidade do pico (002) também diminui, até que para as amostras com tempo de deposição entre 3 e 12 min este pico não está mais evidente.

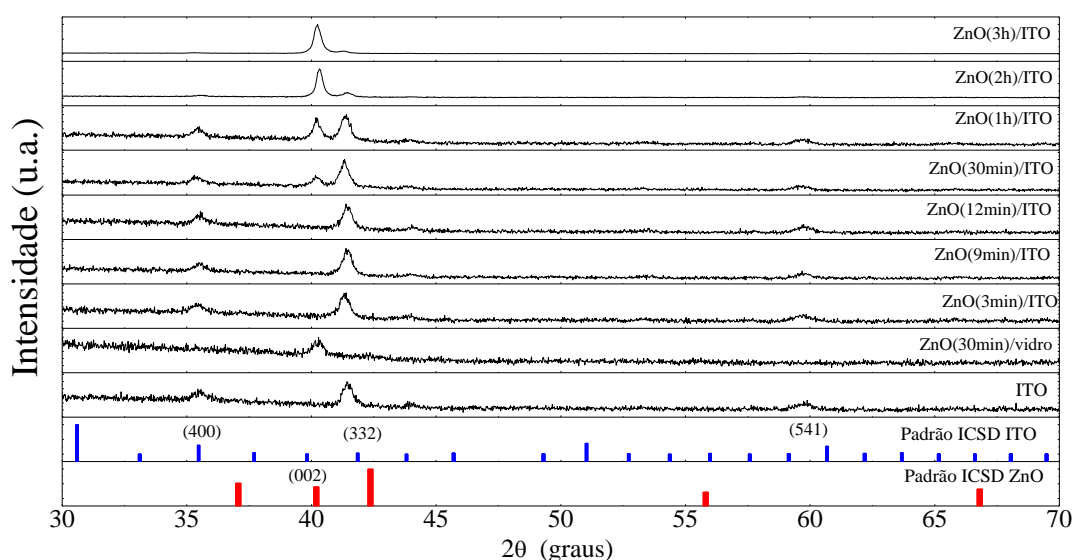


Figura 47 - Padrões de difração de raios X das amostras de ZnO (3h-3min)/ITO, de uma amostra de ZnO(30min)/vidro e do substrato de ITO. O padrão ICSD do ITO não foi inserido para evitar uma figura sobrecarregada.

A diminuição da intensidade do pico (002) com a diminuição da espessura dos filmes de ZnO, é causada pela diminuição do número de planos cristalinos paralelos que difratam o feixe incidente de raios X. Dessa forma, com uma espessura relativa ao tempo de deposição menor que 12 min, não há uma quantidade de fótons de raios X difratados com interferência construtiva suficientemente numerosa para gerar uma intensidade mínima na qual o detector conseguisse mensurar.

A figura 48 apresenta a microscopia da seção reta da amostra ZnO(12min)/ITO obtida por MEV (JEOL SEM-LV (JSM 6510LV)). Observa-se uma interface bem definida entre o substrato de vidro, o ITO e o filme de ZnO. A espessura mensurada para a camada de ZnO foi de aproximadamente 290 nm e apresenta-se, aparentemente, uniforme ao longo de toda a amostra. Para identificar os elementos químicos constituintes das amostras que não apresentaram picos de difração, foi realizada uma medida de EDS (*EDS – energy dispersive X-ray*) da amostra ZnO(12min)/ITO (*inset* da figura 48). Foi observada a presença dos elementos Zn, O, Si, Au, In, Sn e C, na qual já era esperada a presença dos elementos Zn e O da amostra, Si proveniente do substrato, Au da camada superficial depositada propositalmente para escoar os elétrons desta medida, In e Sn do ITO. No entanto, também é observada a presença de carbono, que pode ser atribuída como uma contaminação ou durante a deposição por *sputtering* dentro da câmara de deposição ou na realização desta medida, uma vez que é comum observar a presença de C em medidas de EDS, devido a CO₂ absorvido na superfície do filme.

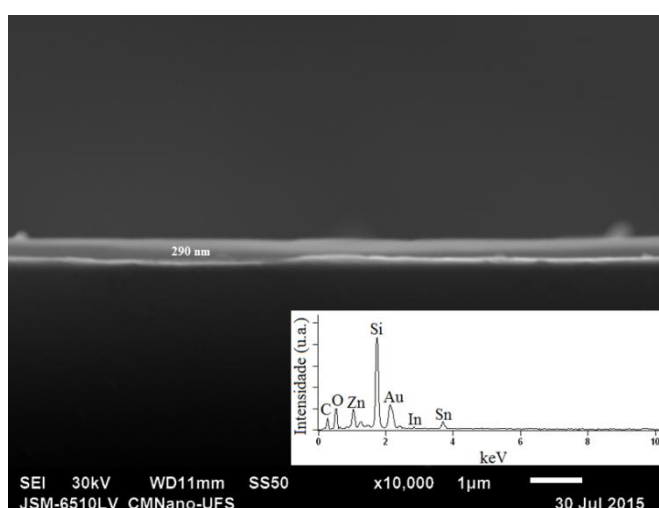


Figura 48 – MEV da amostra ZnO(12min)/ITO obtida com uma amplificação de 10 mil vezes e tensão de aceleração dos elétrons de 30 kV. No *inset* está mostrado o EDS, na qual a tensão de aceleração dos elétrons foi mantida em 15 kV. Uma camada de 20 nm foi adicionada superficialmente à amostra para escoar os elétrons e não acumular carga na superfície da amostra.

4.2 COMUTAÇÃO RESISTIVA NOS DISPOSITIVOS DE Pt/ZnO/ITO

Objetivando-se analisar de forma mais aprofundada a comutação resistiva dos dispositivos Pt/ZnO(*t*)/ITO, foram realizados testes de comportamento bipolar e unipolar. Neste contexto, os processos de SET e de RESET foram induzidos varrendo-se a tensão elétrica até a observação do aumento e queda abrupta da corrente, respectivamente.

A figura 49 apresenta a primeira varredura da tensão elétrica do dispositivo Pt/ZnO(3h)/ITO, onde é possível observar um salto na corrente elétrica ao redor de 3,5V. Este salto é característico da transição do estado de alta resistência (HRS) para o estado de baixa resistência (LRS). Através da teoria filamentar este salto significa a criação de caminhos condutores no interior da amostra.

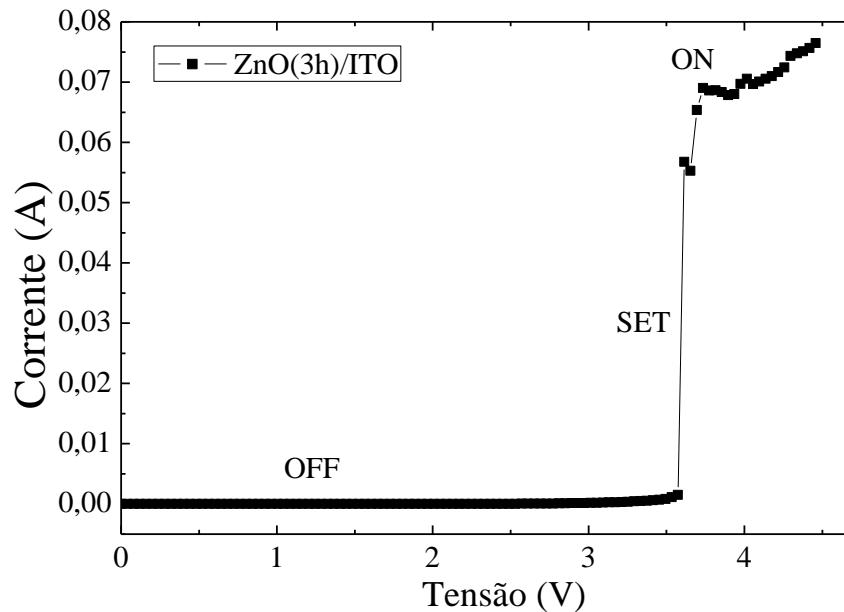


Figura 49 – Primeira varredura do dispositivo Pt/ZnO(3h)/ITO. Inicialmente o dispositivo se encontra no estado HRS (OFF) comutando para o estado LRS (ON) em ~3,5 V, processo denominado de SET ou de processo de formação.

A criação de filamentos condutores está associada à migração de ânions de oxigênio em direção ao ânodo, como já explicado anteriormente. Essa migração (melhor descrita pela migração de vacâncias) deixa para trás um caminho de cátions de zinco (Zn^{2+}) que ficam alinhados com o campo elétrico e se reduzem com elétrons provenientes do catodo.

Após o processo de formação, os testes unipolar e bipolar foram realizados. Esses testes foram realizados para verificar a ocorrência de diferentes comportamentos à medida que a relação espessura-cristalinidade diminuía. Para o teste bipolar a tensão foi varrida de

forma cíclica, na qual a tensão foi diminuída percorrendo negativamente até o RESET ser observado, e em seguida, a tensão foi aumentada percorrendo positivamente no intuito de verificar se a amostra comutaria para o estado LRS novamente. A figura 50 apresenta a curva I - V do teste bipolar realizado para o dispositivo Pt/ZnO(3h)/ITO. Após o SET o equipamento foi desligado, e em seguida foi ligado novamente para uma varredura no sentido negativo, onde pode-se perceber que o dispositivo manteve o estado LRS mesmo após o desligamento do equipamento, consequência do efeito de memória.

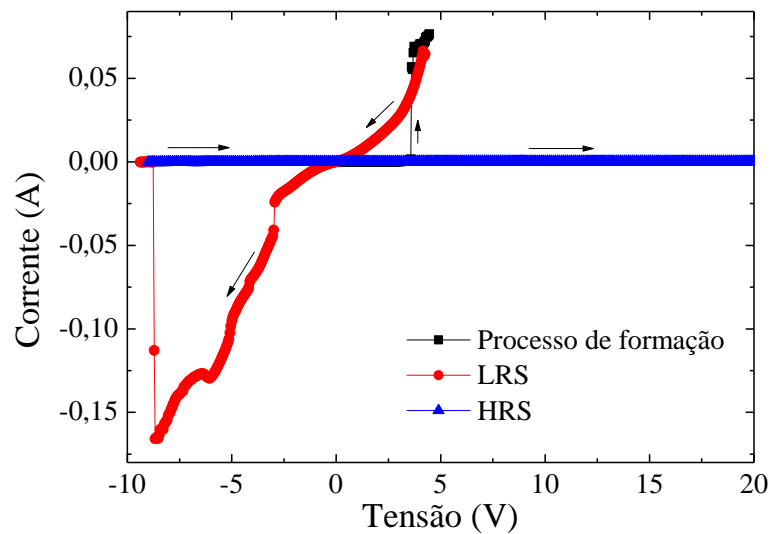


Figura 50 – Curva I - V do teste bipolar para o dispositivo Pt/ZnO(3h)/ITO. Setas indicam o sentido da varredura, 0 V \rightarrow 5 V \rightarrow desligado \rightarrow 5 V \rightarrow -10 V \rightarrow desligado \rightarrow -10 V \rightarrow 20 V.

Uma curva não ôhmica é observada ao reduzir a tensão de 5 a 0 V no estado LRS. Esta curva não ôhmica indica uma condução por cargas espaciais limitadas por armadilhas (modelo SCLC), na qual apesar do processo de formação ter ocorrido, o filamento pode não ter sido completamente formado. Dessa forma, na polaridade oposta, um crescimento repentino da corrente (novo SET) é observado em torno de -2,5 V, indicando que com a passagem da corrente, os cátions de Zn^{2+} se reduziram permitindo o fluxo da corrente e, portanto completando o filamento condutor.

Quando a tensão atingiu -5 V ocorreu uma mudança da resistência do material, indicada pela queda da corrente entre -5 e -7 V. Esse aumento da resistência está associado ao retorno de íons de oxigênio recombinaando-se com o zinco do filamento condutor. No entanto, essa recombinação é fraca e não destrói o caminho condutor por completo. Apesar da fraca recombinação, a tensão negativa de -7 V promove um campo elétrico alto suficiente no interior do dispositivo para que o estado condutor LRS se mantenha. Ao atingir -9 V, observa-

se uma queda abrupta da corrente de -150 mA para correntes da ordem de -10^{-9} A. Essa queda, denominada de RESET foi causada por efeito Joule, na qual há um aquecimento excessivo do filamento resultando em sua destruição.

Após o RESET o dispositivo não apresentou qualquer modificação da corrente, ou seja, nenhum SET é percebido novamente. Apesar de se ter varrido a tensão de -10 V a 20 V, o dispositivo se encontrou unicamente no estado HRS. Este fato é entendido como um dano irreversível na amostra, na qual uma desordem estrutural é criada nos caminhos condutores induzida por altas correntes. Este fato também foi observado nos dispositivos de ZnO dopado com 10% de Co estudado por Santos, Zeng e Macêdo (2015), na qual após um RESET induzido por altas correntes nenhum SET é observado novamente.

A figura 51 apresenta a curva $I-V$ do teste unipolar para o dispositivo Pt/ZnO(3h)/ITO. Para esse teste, após o processo de formação, o limite de corrente (CC) foi aumentado gradativamente até se observar o RESET. Primeiramente a tensão foi varrida positivamente, até o SET ser observado em torno de 4,5 V. Após a comutação para o estado LRS o dispositivo apresentou comportamento ôhmico, e ao atingir 6 V o equipamento foi desligado. No estado LRS, uma CC de 50 mA foi primeiramente imposta, em seguida a tensão foi varrida positivamente, na qual ao atingir ~2,5 V a corrente atingiu o limite fixado sem apresentar o RESET. Então a CC foi fixada em 90 mA e novamente a tensão foi varrida positivamente, sem apresentar o RESET. Somente com um limite de corrente fixado em 150 mA foi possível induzir o RESET no dispositivo. Entretanto, após o RESET, a tensão foi varrida de 0 V a 20 V, porém nenhuma comutação resistiva pôde ser observada, indicando a queima do dispositivo.

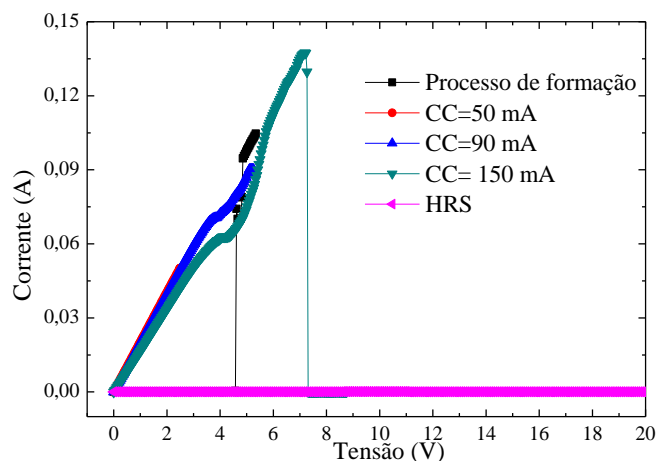


Figura 51 – Curva $I-V$ do teste unipolar do dispositivo Pt/ZnO(3h)/ITO com aumento gradual do limite de corrente (CC) para induzir o RESET.

Ao fixar a CC em 50 mA um comportamento linear pode ser observado, indicando que o mecanismo de condução está totalmente baseado na teoria filamentar, mostrando que um caminho condutor foi totalmente formado obedecendo o lei de Ohm com coeficiente angular de 0,01991. Entretanto, ao aumentar o limite de corrente para 90 mA, há duas regiões de comportamento da corrente. A primeira é uma região limitada entre 0 e 3 V caracterizada pela lei de Ohm; a segunda é a região limitada entre 3,0 e 5,5 V onde é possível identificar uma ligeira diminuição da corrente percebida pela alteração do coeficiente angular da curva. Esse aumento suave da resistência está associado a pequenas rupturas no ponto mais frágil do caminho condutor causadas por efeito Joule. Pode-se perceber que após essa pequena ruptura, o dispositivo recupera novamente o comportamento ôhmico, no entanto apresenta uma menor inclinação da reta (0,01663).

Após a varredura com CC em 90 mA, a tensão foi varrida novamente no sentido positivo, porém com CC fixada em 150 mA. Devido à pequena ruptura do filamento na medida anterior, essa nova varredura apresentou um coeficiente angular ligeiramente menor (0,01662), o qual demonstra o efeito memória do estado condutor em que o dispositivo se encontra. Novamente na região entre 3 e 4,5 V uma queda suave da corrente é observada, também indicando leves rompimentos, por efeito joule, de pontos fracos do caminho condutor. Entre 4,5 e 6 V o comportamento da corrente em função da tensão não é linear. Esse comportamento não ôhmico está relacionado ao mecanismo de condução baseado por tunelamento de cargas entre sítios vizinhos, descrito pelo modelo de condução SCLC. E desta forma, podemos supor que o filamento condutor, nessa faixa de tensão, de fato apresentou danos estruturais que impossibilitaram a condução ôhmica encontrada nas baixas tensões. Acima de 6 V, pode-se perceber que o comportamento da corrente retorna a ser linear (coef. angular 0,0213), uma vez que a corrente atinge altos valores (~100 mA) e neste momento o filamento foi reconstruído. Devido ao fato do coeficiente angular ter sido aproximadamente duplicado, supõe-se que o filamento reconstruído foi muito mais forte. Em 140 mA a queima do dispositivo é observada, atribuída ao forte aquecimento por efeito Joule. A tensão foi novamente varrida de 0 a 20 V, contudo nenhuma comutação foi observada, comprovando a inutilização da amostra após o RESET.

A diferença apresentada entre a tensão de SET no teste do comportamento bipolar e no teste unipolar, ~3,5 V e ~4,5 V respectivamente, está associado ao caráter aleatório do processo de formação como também observado por Seo *et al.* (2010) . O processo de

formação consiste em uma competição entre a formação de caminhos condutores, e dessa forma a tensão de SET pode ocorrer com valores distintos no mesmo dispositivo.

A curva I - V do teste bipolar para o dispositivo Pt/ZnO(2h)/ITO está mostrada na figura 52. Ao varrer tensões positivas, um SET foi observado em torno de 3,5 V. O dispositivo se comportou de forma ôhmica após o SET, no entanto ao desligar o equipamento e iniciar a varredura de 5 até -4 V a amostra se comportou de forma não linear. De forma semelhante ao que foi explicado para a amostra anterior, o filamento formado pode não ter sido completamente formado e, além disso, é provável que alguns átomos de oxigênio possam ter se recombinado ao filamento aumentando a resistência, este comportamento também foi observado por Zhang *et al.* (2014) em dispositivos de ITO/ZnO/PCMO/ITO. Em tensões inferiores a -4 V uma instabilidade da corrente é observada a qual denota o limiar de operação do dispositivo. Após o processo de RESET a tensão foi varrida no sentido positivo, porém nenhum novo SET foi observado, comprovando a queima do dispositivo. Por problemas técnicos, o teste unipolar do dispositivo Pt/ZnO(2h)/Pt não pôde ser realizado.

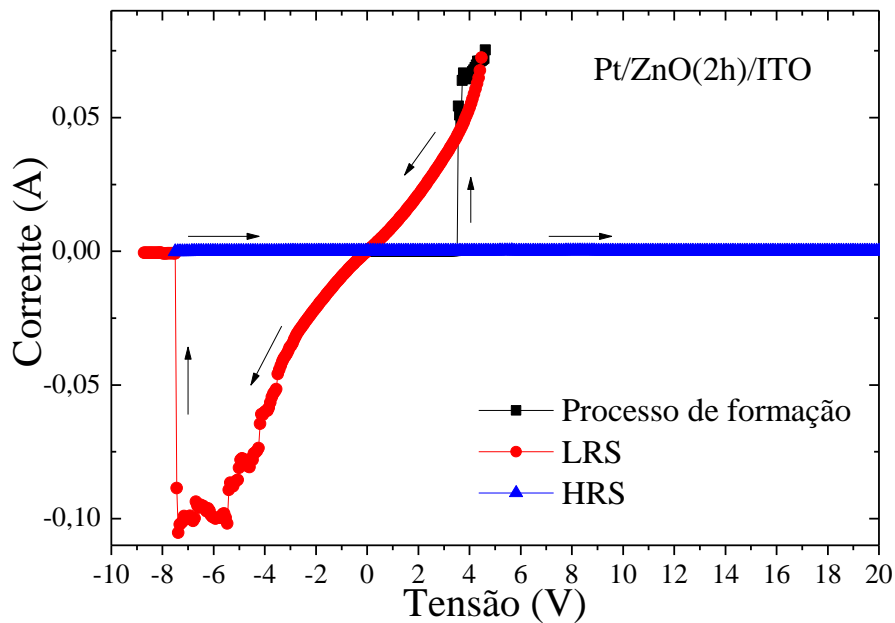


Figura 52 – Curva I - V do teste bipolar do dispositivo Pt/ZnO(2h)/Pt. As setas indicam o sentido da varredura da tensão.

As curvas características dos testes bipolares dos dispositivos Pt/ZnO(t)/ITO, para $t = 1\text{h}$, 30 min, 12 min, 9 min e 3 min, estão mostradas na figura 53. Nessas amostras o sentido de varredura foi 0 V \rightarrow positivo \rightarrow desligado \rightarrow positivo \rightarrow 0 V \rightarrow negativo \rightarrow desligado \rightarrow negativo \rightarrow 0 V \rightarrow positivo.

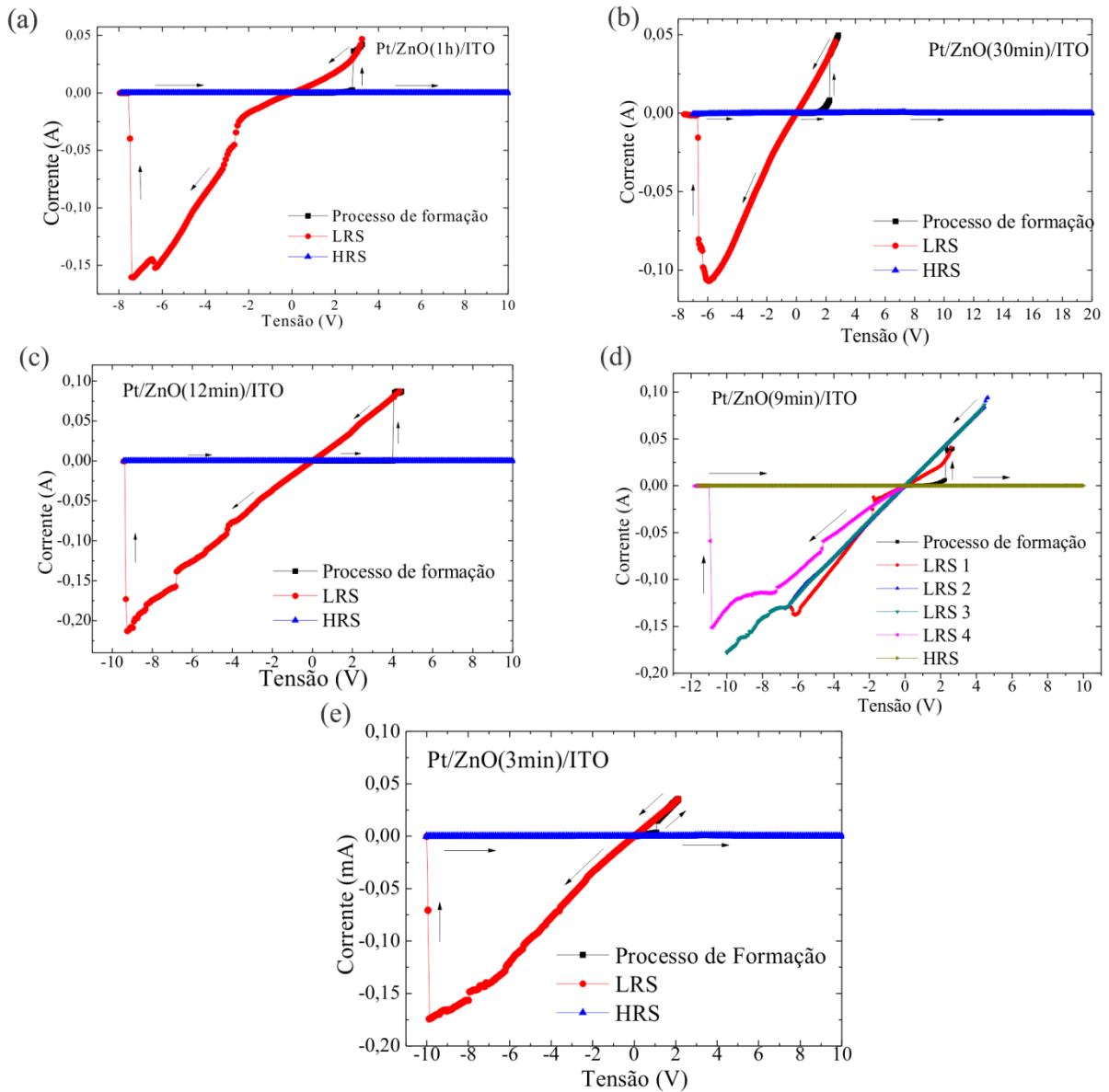


Figura 53 – Curvas histeréticas I - V dos testes bipolares nos dispositivos $\text{Pt/ZnO}(t)/\text{ITO}$, onde (a) $t = 1\text{h}$, (b) $t = 30\text{ min}$, (c) $t = 12\text{ min}$, (d) $t = 9\text{ min}$, (e) $t = 3\text{ min}$. As setas indicam o sentido da varredura. As linhas pretas ilustram o processo de formação onde o SET é observado. Após o SET o dispositivo se encontra do estado condutor (linha vermelha) de baixa resistência (LRS). Para o dispositivo com $t = 9\text{ min}$ um teste de resistência foi realizado no intuito de se verificar o quanto o coeficiente angular poderia variar conforme quedas na corrente fossem detectadas. Após o processo de formação a tensão foi varrida negativamente (LRS 1) no dispositivo com $t = 9\text{ min}$, e no momento em que uma diminuição da corrente foi observada em torno de 6 V , o equipamento foi desligado e varrido novamente no sentido negativo (LRS 2), e de mesma forma, ao se observar outra diminuição da corrente ($\sim 7\text{ V}$) o equipamento novamente foi desligado. O mesmo teste foi realizado em LRS 3 e LRS 4, quando houve o RESET.

Em todos os dispositivos apresentados na figura 53 dois estados de resistência são muito bem evidenciados, um anterior ao processo de formação (estado HRS) e outro após

(estado LRS). Além disso, mesmo após o equipamento ter sido desligado após o SET, o estado condutor se manteve, demonstrando o efeito de memória resistiva. Os valores de V_{set} diminuem conforme o tempo de deposição diminui. Uma maior espessura implica maior cristalinidade do ZnO, fato este que reduz a densidade de sítios disponíveis para a formação dos caminhos condutores. Além disso, uma maior espessura resulta naturalmente numa maior resistência, e portanto, maior tensão é necessária para o rompimento da barreira dielétrica. O mecanismo da condução na camada de ZnO, durante o processo de formação, é fortemente afetado pela espessura (ou cristalinidade), sugerindo que o controle microestrutural é de fundamental significância para ampliar o desempenho de dispositivos baseados na comutação resistiva.

Por outro lado, nessas medidas o V_{reset} não possuiu dependência clara com a espessura de ZnO ou sua cristalinidade. Após o RESET nenhuma comutação para o estado condutor foi novamente observado, indicando que o dispositivo foi destruído por efeito Joule. Uma vez que o RESET observado foi causado devido a altas temperaturas, a comutação para o estado isolante se dá pela destruição total da estrutura filamental, e dessa forma não há condições para novas comutações. Em outras palavras, o RESET não depende da relação espessura-cristalinidade da camada de ZnO, mas sim da corrente aplicada ao sistema.

Kang *et al.* (2011) também analisaram a influência da espessura da camada de ZnO em dispositivos Al/ZnO/Al. Os autores perceberam, de forma semelhante, que à medida que a espessura da camada de ZnO aumentava, a cristalinidade e a tensão de SET também aumentavam. O aumento do V_{set} com a espessura foi explicado como sendo um fato associado à diminuição de defeitos de oxigênio na rede, o que reduz o número de sítios preferenciais para o processo de formação filamental.

Vale ressaltar que o teste realizado no dispositivo Pt/ZnO(9min)/ITO (figura 53 (d)) teve como objetivo atingir um RESET não destrutivo. A cada queda repentina de corrente, o equipamento foi desligado e então religado para uma nova varredura de tensão, no intuito de poder observar o estado máximo de resistência que o dispositivo poderia alcançar, sem causar danos estruturais. Contudo, o estado resistivo máximo (LRS 4) encontrado possuiu transição para o estado HRS apenas por um RESET destrutivo, não apresentando novas comutações após esse processo.

A figura 54 apresenta os testes unipolares para as amostras Pt/ZnO(t)/ITO para $t = 1h$, 30 min, 12 min, 9 min e 3 min. Nestas amostras a tensão foi varrida no sentido 0 V \rightarrow positivo

→ desligado → 0 V → positivo → desligado → ... → RESET. Nesses testes, bem como as outras amostras, o limite de corrente foi aumentado de forma gradativa até a observação do RESET. Dois estados de resistência são observados com bom discernimento do SET, entretanto, a comutação para o estado HRS apenas se deu com aplicações de correntes da ordem de $\sim 10^2$ mA.

Em todos os testes unipolares, os dispositivos atingiram a tensão de RESET de forma a não depender claramente da espessura do filme de ZnO. O mecanismo de destruição dos filamentos também está baseado no aquecimento Joule, na qual após o processo de RESET, nenhum outro SET foi observado, mostrando a queima de todos os dispositivos.

Por outro lado a tensão de SET mostrou certa dependência com a espessura, da mesma forma como explicado para os testes bipolares, uma vez que o processo de formação é o mesmo para ambos os testes.

O teste unipolar realizado na amostra para $t = 1$ h (figura 54 (a)) apresenta um processo de formação em etapas, indicando o caráter de competição de formação de filamentos condutores. Contudo, após o dispositivo entrar no estado LRS, na qual o equipamento foi desligado e a tensão varrida novamente, o comportamento da reta I - V apresenta um novo SET, observado em $\sim 4,5$ V. Essa amostra por apresentar dois estados de condução, é possível que impurezas dopantes podem estar agindo como meio condutor quando o alinhamento das vacâncias de oxigênio já está pronto, dessa forma, ao aumentar a tensão elétrica aplicada, as cargas são desarmadilhadas pelo campo elétrico intenso e, portanto, o mecanismo de condução será dado pela combinação do filamento com a ação dos dopantes. Dessa forma, ao desligar o equipamento as impurezas rearmadilham as cargas, e assim, a condução retorna para um estado de resistência maior limitada apenas pelo filamento condutor.

A partir desses resultados, pode-se perceber que os processos de RESET ocorreram em tensões maiores que V_{set} . Contudo, já é bastante conhecido na literatura que os dispositivos que apresentam comportamento unipolar da comutação resistiva, a tensão de RESET é normalmente menor que a de SET [6,9,52]. Essa característica indica que as amostras do dispositivo Pt/ZnO(t)/ITO não possuem características para comutação resistiva unipolar.

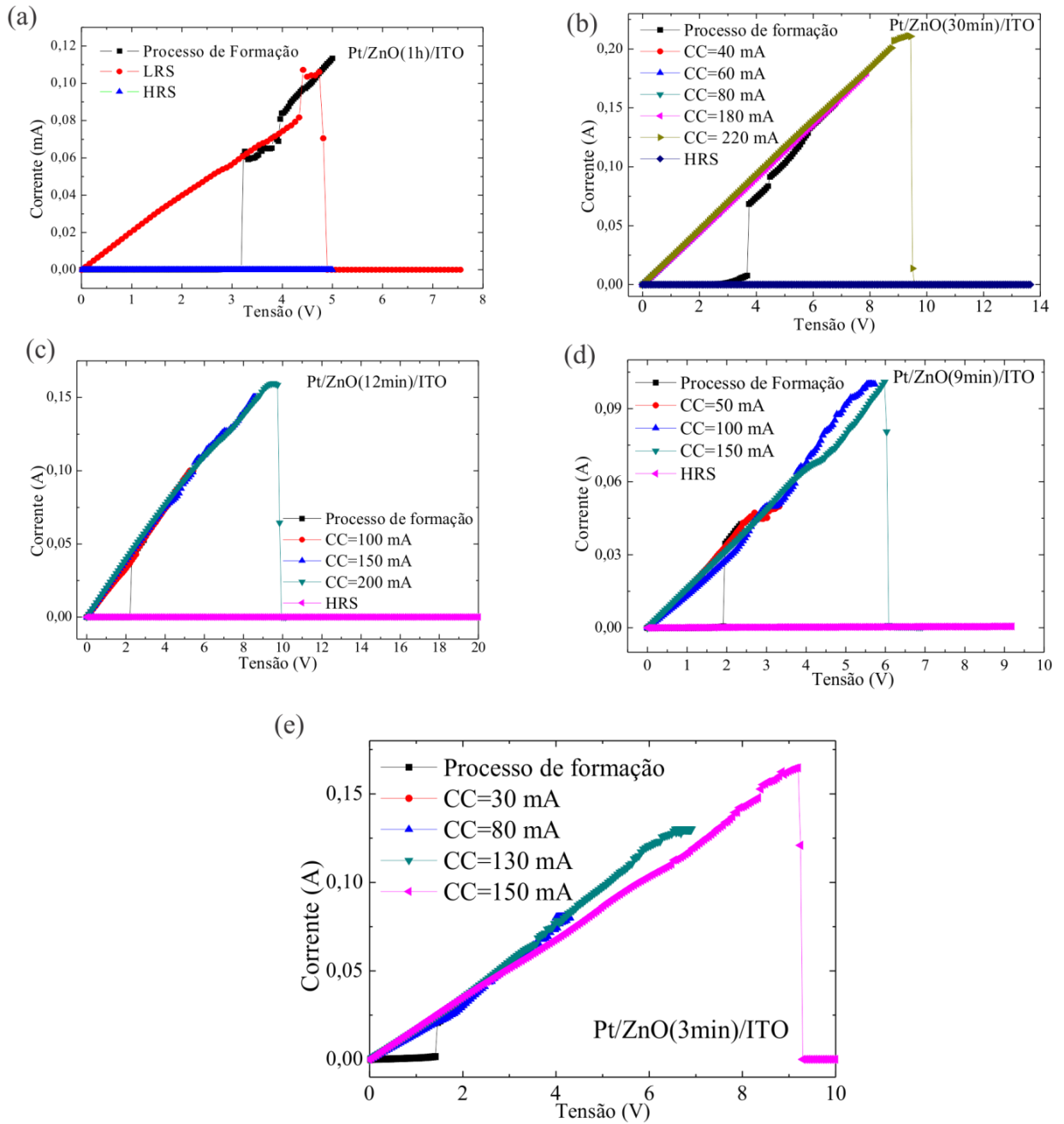


Figura 54 – Testes unipolares dos dispositivos Pt/ZnO(t)/ITO, onde (a) $t = 1h$, (b) $t = 30 \text{ min}$, (c) $t = 12 \text{ min}$, (d) $t = 9 \text{ min}$, (e) $t = 3 \text{ min}$. As setas indicam o sentido da varredura.

Esses resultados ainda mostram que em ambos os testes, bipolar e unipolar dos dispositivos, uma vez induzido o RESET não há mais um retorno ao estado condutor. Ou seja, ao comutar para o estado HRS após o LRS as amostras se encontram queimadas ou destruídas pela passagem de altas corrente (na ordem de 10^2 mA). Porém esses resultados sugerem uma aplicação em memórias resistivas não regraváveis desses dispositivos. Para caracterizar o caráter não regravável dessas amostras, em outras palavras, para perceber que os dispositivos não comutam novamente para um estado de resistência condutora, uma nova varredura de

tensão foi realizada após a comutação para o estado HRS. A figura 55 apresenta a curva I - V do dispositivo Pt/ZnO(30min)/ITO após o processo de RESET. Pode-se perceber que não houve processo de formação com a primeira varredura de 0 a 20 V na qual a corrente atingiu valores da ordem de 10^{-6} A, comprovando a destruição do dispositivo. A primeira varredura, no entanto, alcançou correntes elétricas mais altas se comparado com a segunda varredura da tensão, contudo os valores da corrente são cinco ordens de grandeza menor que no estado LRS. A segunda varredura também não apresentou qualquer indício de formação de caminho condutor.

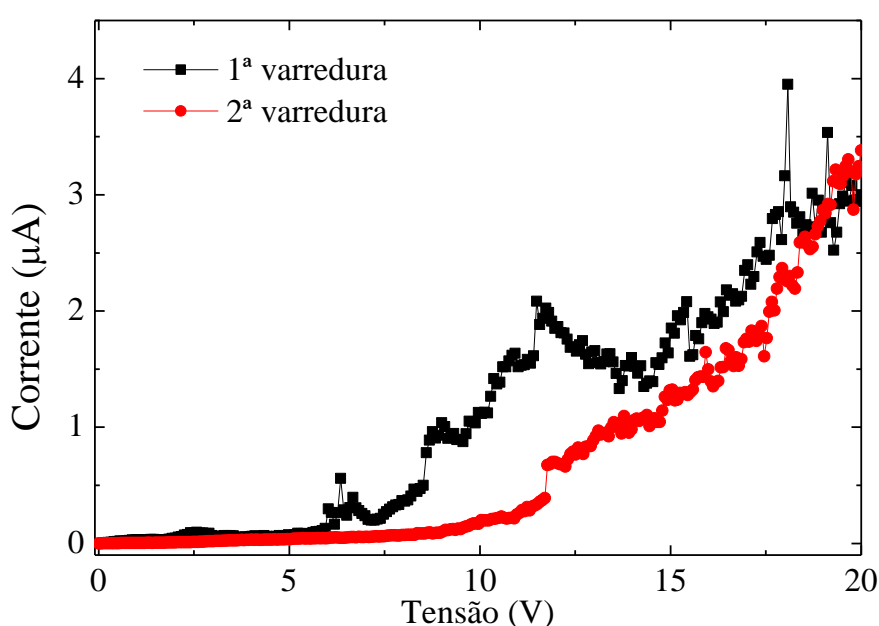


Figura 55 – Curvas I - V do dispositivo Pt/ZnO(30min)/ITO após o processo de RESET.

Alguns estudos exploram a influência dos eletrodos nos mecanismos da comutação resistiva [53,64]. Porém já é conhecido que eletrodos eletroquimicamente ativos são capazes de gerar caminhos condutores através de migrações catiônicas, ao passo que com eletrodos inertes o caminho condutor será formado por migrações aniônicas. No entanto, os efeitos que cada eletrodo pode causar no comportamento da comutação resistiva ainda não são muito bem compreendidos.

Devido ao ITO ser um óxido, é possível que o processo de RESET seja influenciado por esse eletrodo. Onde se especula que ao filamento ser formado, a junção filamento/ITO pode apresentar fragilidade significativa em torno de corrente na ordem de 10^2 mA. Para melhor investigar essa hipótese, amostras de filmes finos de ZnO foram depositadas sob

mesmas circunstâncias em substratos de Pt (80 nm). A platina por ser um metal inerte, e muito condutor, é possível que o processo de RESET não seja influenciado por esse eletrodo.

4.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X DOS FILMES FINOS DE ZnO/Pt

A figura 56 apresenta os padrões de DRX do sistema Pt(80 nm)/vidro e das amostras ZnO(*t*)/Pt. Os picos relativos à estrutura cristalina cúbica de face centrada da Pt (111) e (200) podem ser observados em todas as amostras. Além disso, as amostras de ZnO(*t*)/Pt possuíram características estruturais semelhantes às amostras ZnO(*t*)/ITO, na qual o pico (002) é observado aumentando sua intensidade com o aumento do tempo de deposição dos filmes finos de ZnO. Da mesma forma que as amostras de ZnO/ITO, abaixo de 12 min de deposição nenhum pico relativo à fase do ZnO pôde ser percebido nessas medidas. No entanto, outros picos são observados (100) e (101) para a amostra com 3h de deposição. Para a identificação dos planos cristalinos o banco de dados do ICSD foi novamente consultado, com PDF - 01-074-0534 36-1451 para o padrão de ZnO, e PDF - 4-836 relativo ao padrão da Pt.

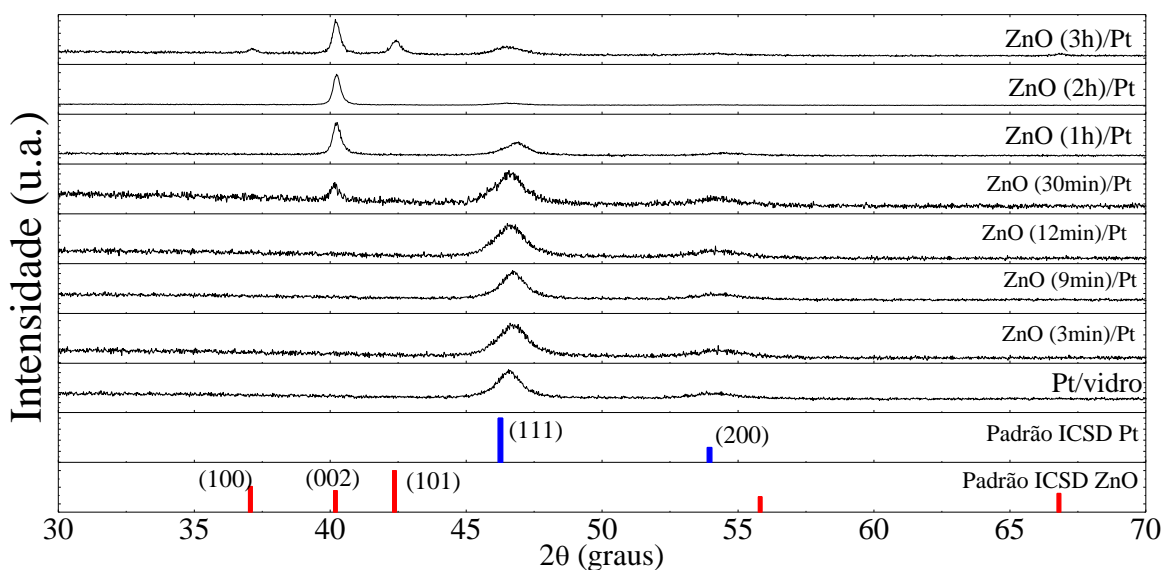


Figura 56 - Padrões de difração de raios X das amostras de ZnO (3h-3min)/Pt, e do substrato Pt(80nm)/Pt.

Acredita-se que o aparecimento dos picos (100) e (101) na amostra de ZnO(3h)/Pt é devido à alta espessura do filme de ZnO que provoca uma diminuição da texturização. Ou seja, é possível que a orientação preferencial do crescimento do filme de ZnO tenha sofrido efeitos associados a defeitos estruturais que dificultaram a texturização, tais como cisalhamento e deslocamento de planos associados a efeitos do substrato. Já é bem conhecido

na literatura que há influência dos substratos no crescimento de cristais, ou seja, há alterações nas propriedades cristalinas de filmes finos crescido em diferentes substratos [65,66].

O aparecimento de planos cristalinos orientados em direções não paralelas à superfície do substrato pode influenciar os resultados do comportamento da comutação resistiva. Um filme bastante orientado e com boa qualidade cristalina significa que os defeitos estruturais são mais homogeneamente distribuídos ao longo de todo o filme, favorecendo o comportamento bipolar nos dispositivos, uma vez que não há ambientes preferenciais para a formação filamental. Contudo, desordens estruturais, como observada na amostra ZnO(3h)/Pt, podem privilegiar um comportamento ou outro.

4.4 COMUTAÇÃO RESISTIVA NOS DISPOSITIVOS DE Pt/ZnO/Pt

A figura 57 apresenta as curvas I - V dos testes bipolares dos dispositivos Pt/ZnO(t)/Pt, onde $t = 3\text{h}$, 2h , 1h , 30min , 12min e 3 min . Para todos os dispositivos a tensão foi varrida na sequência $0\text{ V} \rightarrow \text{positivo} \rightarrow \text{desligado} \rightarrow \text{positivo} \rightarrow 0\text{ V} \rightarrow \text{negativo} \rightarrow \text{desligado} \rightarrow \text{negativo} \rightarrow 0\text{ V} \rightarrow \text{positivo}$. Todos dispositivos apresentaram SET e RESET comutando do estado HRS para LRS. Contudo, para a amostra Pt/ZnO(3h)/Pt a varredura da tensão foi realizada primeiramente no sentido negativo para a observação do processo de formação.

Diversos testes com varredura positiva foram realizados na amostra com $t = 3\text{h}$ de ZnO, porém somente com varredura para o negativo é que foi possível observar o processo de formação. Suspeita-se que a maior quantidade de defeitos estruturais apenas favoreceu a migração de vacâncias de oxigênio em único sentido, onde o potencial negativo é aplicado no eletrodo superior do dispositivo. A tensão V_{set} ocorreu aproximadamente em -5 V com posterior estado LRS bem definido (corrente linear) (figura 57 (a)). Uma condução não ôhmica é observada em baixas tensões (entre -2 e 2 V), indicando um mecanismo de condução não baseado na teoria filamental, mas no modelo SCLC. Entretanto, um comportamento ôhmico é observado após $2,5\text{ V}$, esse fato pode estar associado a uma competição nos mecanismos de condução eletrônica, uma vez que em baixas tensões um mecanismo baseada na lei de Child é observado ao passo que em tensões mais altas, devido a um desarmadilhamento completo dos elétrons na rede, um comportamento ôhmico é observado. O RESET obtido nessa amostra foi de forma donosa ao dispositivo, uma vez que nenhum outro processo de comutação foi observado após a comutação de LRS para HRS.

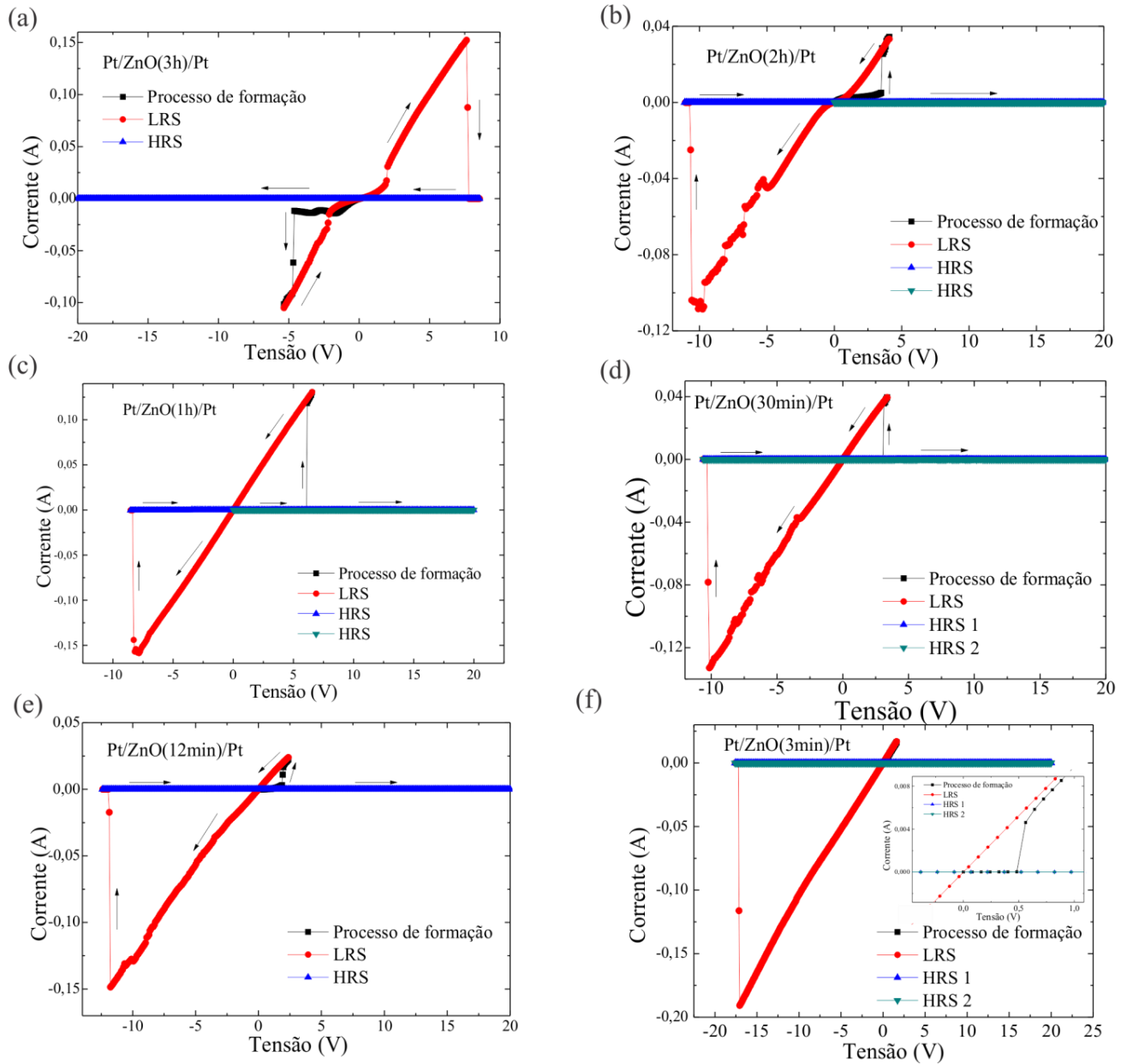


Figura 57 - Curvas histeréticas I - V dos testes bipolares nos dispositivos Pt/ZnO(t)/Pt, onde (a) $t = 3$ h, (b) $t = 2$ h, (c) $t = 1$ h, (d) $t = 30$ min, (e) $t = 12$ min, (f) $t = 3$ min. As setas indicam o sentido da varredura. Com exceção de (a), em todos os dispositivos a tensão foi varrida positivamente para observação do processo de formação. Nos dispositivos (b), (c), (d) e (f), após o RESET, a tensão foi varrida novamente no sentido positivo para observar a possível comutação para o estado LRS novamente. No *inset* em (f) está uma ampliação da região de baixas tensões para demonstrar o processo de formação.

É importante notar que a tensão de SET diminui com a diminuição do tempo de deposição da camada de ZnO, uma vez que menores espessuras necessita de menores valores de tensão elétrica para causar o processo de formação. Ao comparar as tensões de SET nos dispositivos com eletrodo inferior de ITO e Pt, observa-se que há certa influência nos valores de V_{set} (figura 58).

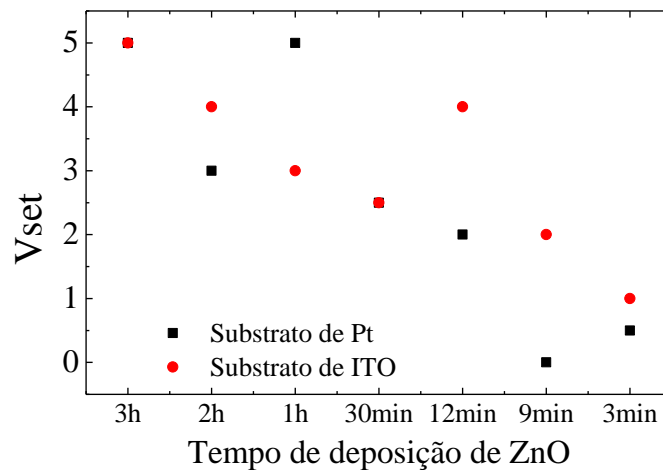


Figura 58 - Tensão de SET em função do tempo de deposição da camada de ZnO para os dispositivos com substratos de Pt e de ITO nos testes bipolares.

Os dispositivos construídos com eletrodo inferior de Pt possuiu uma tendência a causar processos de formação em tensões menores se comparado aos dispositivos com ITO. Acredita-se que devido ao fato da platina ser mais condutora, o processo de redução dos cátions metálicos no processo de formação seja mais eficiente, e portanto, valores de tensões menores são suficientes para causar o SET.

Com relação ao teste bipolar do dispositivo Pt/ZnO(9min)/Pt que está apresentado na figura 59, foi realizado um teste com varredura de tensão negativa, para que de mesma forma como no dispositivo com $t = 3h$, o processo de formação pudesse ser observado. Diversos testes de comutação resistiva foram realizados nessa amostra, no entanto, este dispositivo já se encontrava no estado condutor antes de qualquer processo de formação, indicando um caráter condutor da amostra virgem, sem apresentação de comportamento bipolar característico (ocorrer SET numa polaridade e RESET na polaridade oposta).

A explicação para o fato do dispositivo com Pt/ZnO(9min)/Pt já se encontrar no estado condutor está nas condições estruturais do filme de ZnO. Para que a amostra se encontre no estado LRS, caminhos condutores já devem estar formados em toda a matriz do ZnO. Porém é possível que o eletrodo inferior de platina seja rugoso o suficiente para que haja uma distribuição de grãos de Pt ao longo do vidro, e a medida que a camada de ZnO estava sendo depositada, os átomos de Zn e de O preencheram os espaços vazios entre grãos, além de recobri-los com uma camada fina de ZnO, que dessa forma, deixaria o contato superior de Pt muito mais próximo ao eletrodo inferior, explicando a não comutação resistiva, pois a CR apenas ocorre em dispositivos não condutores.

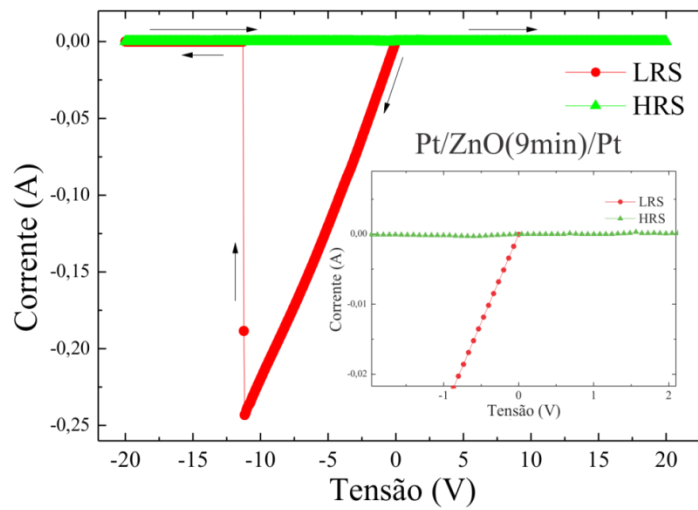


Figura 59 – Teste bipolar do dispositivo Pt/ZnO(9min)/Pt. As setas indicam o sentido da varredura iniciando do estado LRS em 0 V, seguindo até o processo de RESET em -12 V, concluindo a varredura de -20 até 20 V. *Inset* mostra uma ampliação da região de baixas tensões.

Fazendo um ajuste linear do estado LRS da figura 59, foi encontrado um coeficiente de determinação (r^2) de 0,9973 comprovando o comportamento ôhmico da amostra. Devido ao fato de não haver rompimento da barreira dielétrica (processo de formação/SET), o filme fino de ZnO nessa amostra não é isolante. Calculada pela lei de Ohm, a resistência do dispositivo foi de $\sim 50 \Omega$.

Este fato revela a importância do caráter inicialmente isolante que o dispositivo deve possuir para funcionar como memória resistiva. Para que haja processos de formação, RESETs e SETs, é necessário que haja uma barreira dielétrica no óxido que possa ser rompida e reconstruída. Dessa forma, como não há barreira dielétrica a ser rompida no dispositivo Pt/ZnO(9min)/Pt, a comutação entre estados $\text{HRS} \rightarrow \text{LRS}$ não pôde ser observada.

Apesar disso, o dispositivo com $t = 3$ min apresentou um valor de $V_{\text{set}} = 0,5$ V. O motivo de esse dispositivo ter apresentado um pequeno processo de formação, ao passo que o dispositivo com $t = 9$ min não, ainda não está bem claro. Acredita-se que o filme fino de ZnO não seja homogeneamente distribuído ao longo do eletrodo inferior, e por causa disso devem haver regiões com maior ou menor espessura, onde é provável que a medição da CR tenha ocorrido numa porção de menor espessura para o dispositivo com $t = 9$ min e numa porção de maior espessura para o dispositivo com $t = 3$ min.

Os comportamentos I - V dos testes unipolares para os dispositivos Pt/ZnO(t)/Pt com $t = 3$ h, 2 h, 1 h, 30 min, 12 min, 9 min e 3 min, estão mostrados na figura 60. Nestes testes, bem como nos dispositivos com eletrodo inferior de ITO, após o processo de formação ser observado, o limite de corrente foi aumentado gradativamente até ocorrer o RESET. Para todos os dispositivos a tensão foi varrida positivamente, exceto para o caso de $t = 3$ h como explicado no teste bipolar. Após o processo de formação, o estado condutor em todas as amostras se apresentou de forma ôhmica, indicando que o mecanismo de condução está baseado na teoria filamentar.

Por outro lado, dois estados de resistências são muito bem definidos para as amostras com $t = 3$ h, 2h 1h, 30min, 12min e 3 min, apresentando um estado inicialmente isolante e outro estado condutor após o SET. O estado condutor manteve-se mesmo após o desligamento da fonte de tensão elétrica, demonstrando o efeito de memória resistiva. No entanto, como nas amostras anteriores, o retorno para o estado isolante se deu por efeito joule, de forma destrutiva, na qual nenhuma nova comutação foi observada após o RESET.

A tensão de SET diminuiu conforme o tempo de deposição da camada de ZnO de mesma forma aos testes bipolares. No entanto, o processo de formação no dispositivo Pt/ZnO(3h)/Pt apresentou comportamento anômalo, na qual antes de atingir a tensão V_{set} , a corrente cresce de forma não linear semelhante às correntes no estado LRS. Isso indica que antes do processo de formação há um mecanismo de condução não associado aos filamentos condutores que acabam conduzindo a corrente elétrica por meio da matriz de ZnO. Esta condução pode estar associada a uma grande quantidade de vacâncias de oxigênio que gera uma rede de canais condutores não completamente formados, mas que permite a fluidez dos elétrons (curva parabólica não ôhmica entre 0 e -2,5 V). No entanto, um aumento da resistência é observado através da mudança do comportamento da corrente ao redor de -2,5 V, o qual indica, de acordo com a teoria filamentar, que íons de oxigênio migrando na rede do ZnO se recombinaram com átomos de zinco metálico de acordo com a reação apresentada na equação 6.



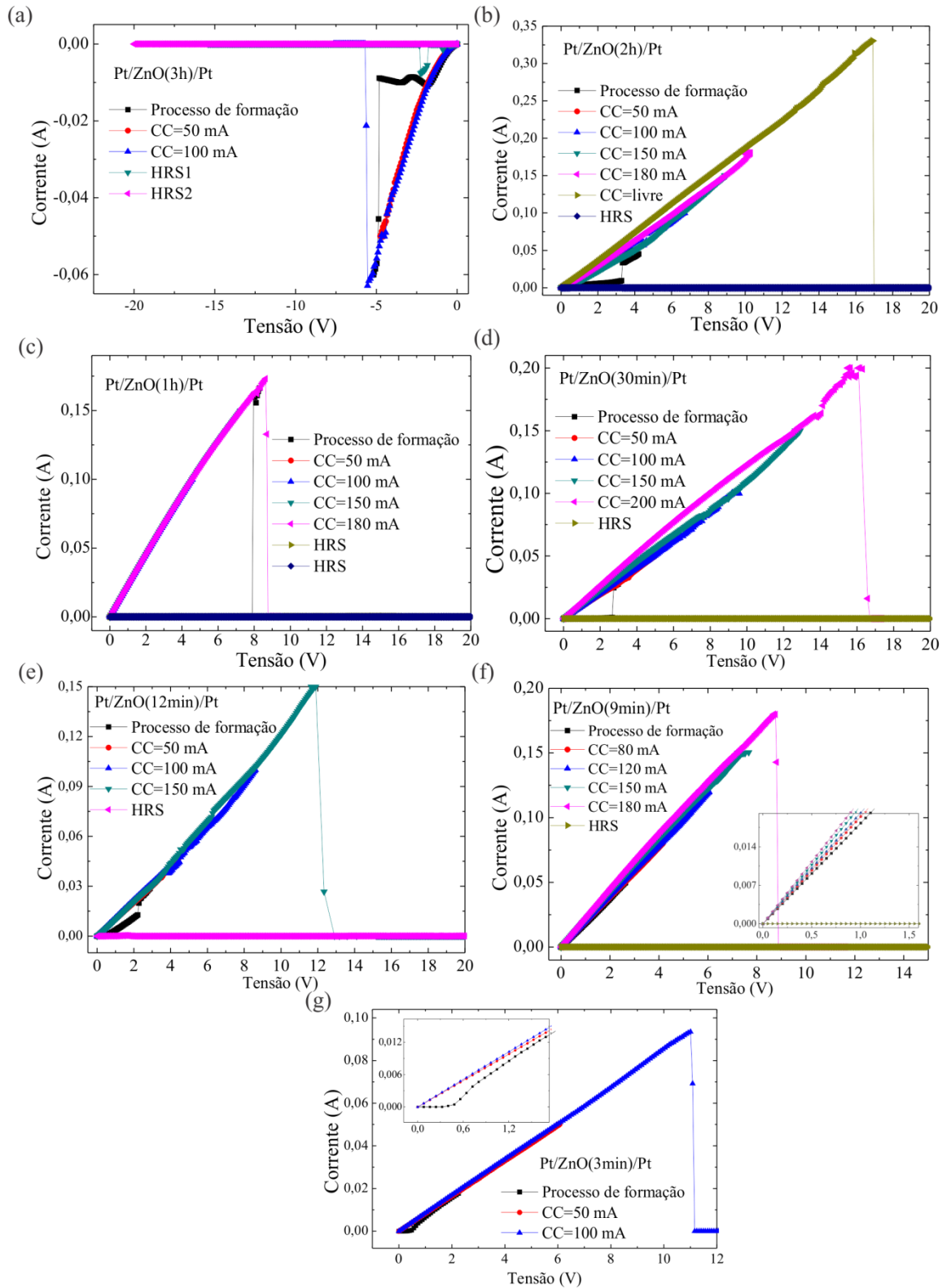


Figura 60 – Curvas I - V dos testes unipolares para os dispositivos $\text{Pt}/\text{ZnO}(t)/\text{Pt}$, onde (a) $t = 3\text{h}$, (b) $t = 2\text{h}$, (c) $t = 1\text{h}$, (d) $t = 30\text{ min}$, (e) $t = 12\text{ min}$, (f) $t = 9\text{ min}$, e (g) $t = 3\text{ min}$. No inset em (f) e (g) está uma ampliação da região de baixas tensões.

Os elétrons liberados da recombinação são capturados por armadilhas da rede, aumentando a resistência do dispositivo. Contudo, ao continuar varrendo a tensão negativamente até atingir uma tensão de -5 V o SET é observado. Com o dispositivo se encontrando no estado condutor, pode-se observar que remanesce o mecanismo de condução não ôhmico para baixas tensões. Este fato já também foi observado por Gao *et al.* (2015), na qual foi proposto que uma combinação de mecanismos de condução era a explicação para a transição de condução baseada no modelo SCLC para filamentar e vice-versa, em amostras de filmes de BiFeO₃ associadas a deformação da barreira tipo Schottky com aplicação de tensão e a migração de vacâncias de oxigênio.

Nenhuma amostra apresentou repetição do ciclo histórico da curva *I-V* após o processo de RESET em ambos os testes, bipolares e unipolares. Como ilustrado nas figuras 57 (b-f), e nas figuras 60 (a-f) varreduras de tensão logo após o RESET não induzem a uma nova comutação para o estado LRS. Assim como ocorrido nos dispositivos Pt/ZnO(*t*)/ITO, os dispositivos Pt/ZnO(*t*)/Pt também não apresentaram comutação resistiva cíclica, na qual nenhum SET foi observado após o RESET.

Acredita-se que todos os dispositivos aqui estudados tiveram suas camadas de ZnO com condutividade acima da necessária para que haja a comutação resistiva cíclica. Ou seja, é provável que a resistividade da camada do óxido de zinco não fosse alta suficiente para que após o rompimento da barreira dielétrica, o caráter isolante pudesse ser recuperado e então romper-se novamente pelo campo elétrico comutando a resistência ciclicamente. Como observado por Bae *et al.* (2015), é necessário que haja uma quantidade adequada de vacâncias de oxigênio na matriz do isolante para que seja possível os comportamentos de comutação resistiva.

O processo de formação observado nos dispositivos Pt/ZnO(*t*)/Pt e Pt/ZnO(*t*)/ITO dá-se pela migração dos íons de oxigênio em direção ao cátodo deixando para trás um caminho de íons do metal (Zn²⁺) como anteriormente explicado. Contudo, os processos de RESET da comutação resistiva observados na literatura estão caracterizados por um rompimento do filamento formado através da recombinação dos íons de oxigênio, normalmente na interface isolante/eletrodo. No entanto, os resultados aqui apresentados sugeriram um RESET baseado em destruição completa do filamento condutor, através de aquecimento Joule, onde foi observado que tanto no comportamento bipolar quanto no unipolar, não importando a

polaridade aplicada, o RESET ocorreria em correntes na ordem de 150 mA, implicando num aquecimento suficientemente alto para a queima do dispositivo (figura 61).

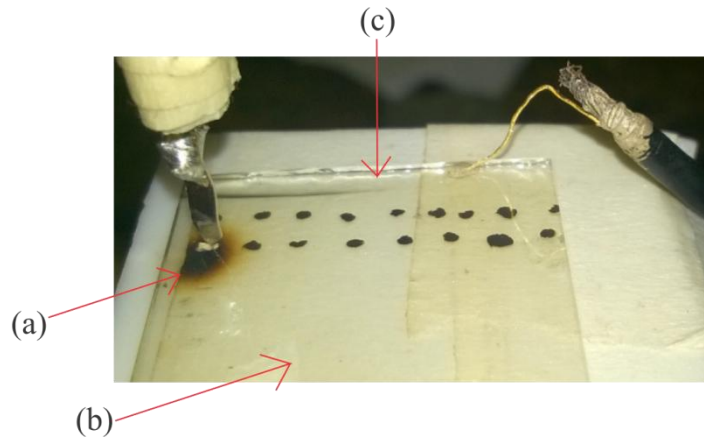


Figura 61 – Fotografia do dispositivo Pt/ZnO(3min)/ITO. (a) Queima do dispositivo durante a aplicação de corrente na ordem de 150 mA; (b) filme fino de ZnO(3min) depositado sobre ITO; (c) substrato de ITO/vidro.

Como já descrito por Waser e Aono (2007) , já se foi observada a criação de bolhas de gás oxigênio nos processos de comutação resistiva, ou seja, há certa perda de oxigênio da amostra. Dessa forma, durante o processo de formação dos filamentos nos dispositivos aqui analisados, acredita-se ter havido perdas de oxigênio diminuindo a quantidade que já não era adequada o suficiente para CR, e ao repetir a varredura de tensão, não houve íons de oxigênio suficientes para se recombinar com os íons metálicos de zinco. Em outras palavras, nos testes bipolares ao se inverter a polaridade da tensão elétrica, não houve íons de oxigênio suficientes para destruir parcialmente o filamento condutor. Os processos de RESET observados nos resultados desta pesquisa, então, foram baseados unicamente na destruição termicamente induzidas ao se passar altas correntes.

Com o propósito de analisar a presença de defeitos de oxigênio (vacâncias de oxigênio ou zinco em excesso), foram realizadas medidas de espectroscopia Raman (figura 62) em uma amostra de ZnO em forma de pastilha cerâmica fabricada sob mesmas condições que o alvo de ZnO aqui utilizado para a deposição dos filmes finos no sistema de *sputtering*.

Medidas de espectroscopia Raman dos dispositivos foram realizadas, porém não foi possível discernir com clareza os picos característicos aos modos vibracionais do ZnO, Pt, ITO e vidro. O não discernimento entre os picos se deu, provavelmente, à baixa espessura da

camada do óxido de zinco e a alta transparência da amostra. Por isso se fez necessária a realização da medida em amostra cerâmica na forma de pastilha.

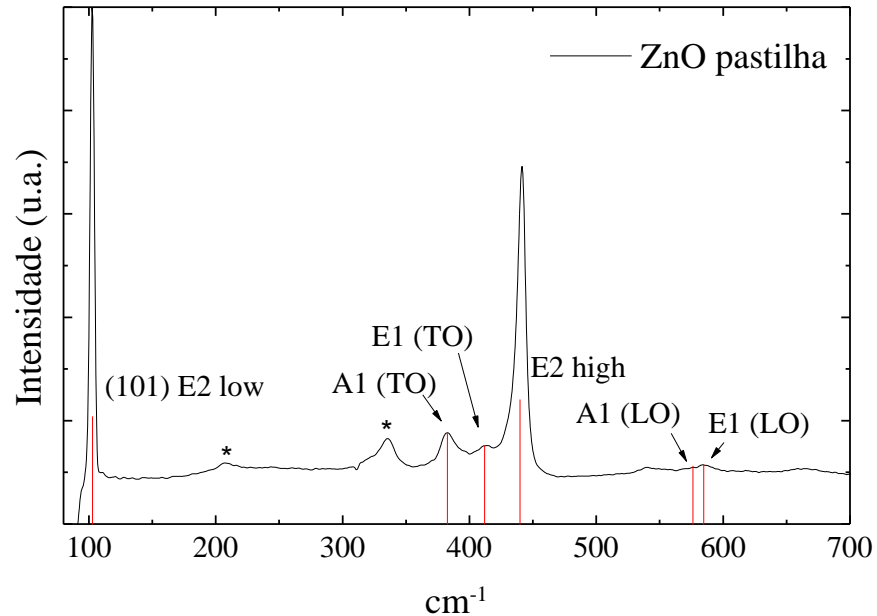


Figura 62 – Espectroscopia Raman da amostra de ZnO em forma de pastilha. Picos de espalhamento Raman foram identificados sendo relativos aos modos vibracionais da rede de ZnO (E2 low, A1 (TO), E1 (TO), E2 high, A1 (LO), E1 (LO)), dois picos de espalhamento Raman não foram possíveis de identificação (asteriscos). As linhas vermelhas são guias para os olhos.

O espectro Raman revelou todos os picos característicos dos principais modos vibracionais da estrutura hexagonal wurtzita do ZnO. Os picos relativos aos modos vibracionais A1 (LO) e E1 (LO) são atribuídos à ausência de oxigênio ou zinco intersticial (excesso de zinco). Dessa forma, podemos constatar indiretamente que os dispositivos com camadas de filmes finos de ZnO possuem vacâncias de oxigênio, uma vez que a camada de ZnO foi depositada através do mesmo material. Aliás, também já é conhecido que há perdas de oxigênio durante a deposição, o que implica numa maior quantidade de vacâncias de oxigênio presentes nos dispositivos. Dessa forma, para tentar induzir uma oxigenação nos dispositivos, tratamentos térmicos em ambientes ricos em O₂ foram realizados.

4.5 TRATAMENTO TÉRMICO NOS DISPOSITIVOS

No intuito de enriquecer com oxigênio os dispositivos para que seja possível induzir uma quantidade adequada de vacâncias de oxigênio, foi realizado um tratamento térmico, na

amostra de ZnO em pastilha e nas amostras ZnO(t)/ITO e ZnO(t)/Pt, para posteriormente realizar medidas de comutação resistiva.

A pastilha de ZnO foi submetida a 500 °C por 4h com aplicação de fluxo de gás oxigênio, na qual uma pressão desse gás foi mantida para assegurar a oxigenação da amostra. Após esse tratamento térmico, foi realizada uma medida de espectroscopia Raman. A figura 63 apresenta a comparação entre os espectros Raman da amostra de ZnO em pastilha antes e depois do tratamento térmico.

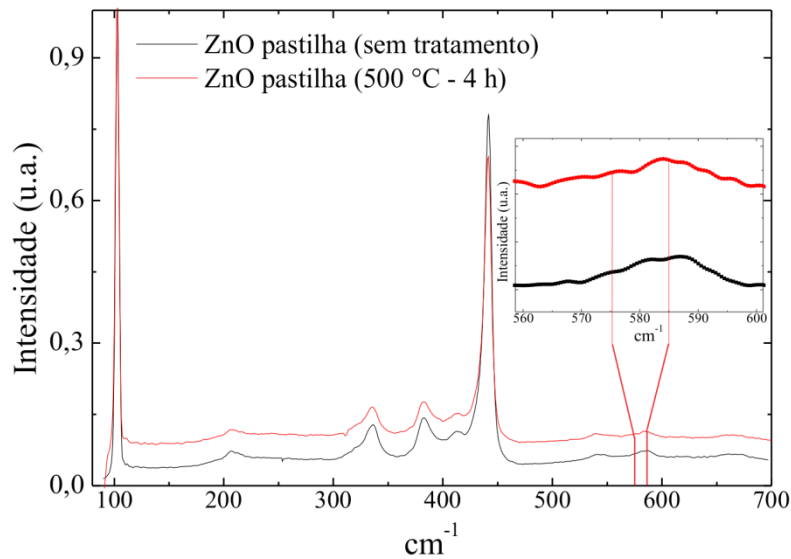


Figura 63 – Espectro Raman da amostra de ZnO em pastilha cerâmica sem tratamento térmico e com tratamento térmico. A região dos picos relativos aos modos vibracionais A1 (LO) e E1 (LO) associados às vacâncias de oxigênio está ampliada no *inset*.

Através dos espectros Raman da amostra de ZnO em pastilha, foi calculada a área sob a curva na região dos picos relativos aos modos vibracionais A1 (LO) e E1 (LO), na qual foi constatado que antes do tratamento térmico a área foi relativamente maior que após o tratamento térmico. A região de integração utilizada no cálculo foi o intervalo de 570 a 598 cm^{-1} , baseada na posição em número de onda dos modos vibracionais relativos às vacâncias de oxigênio. Os cálculos mostraram uma área de 3,07 antes do tratamento térmico e 1,92 após o tratamento, indicando que de fato houve uma redução da quantidade de vacâncias de oxigênio e, portanto, é razoável supor que tratamentos térmicos nas amostras de ZnO/ITO e ZnO/Pt também terão defeitos de oxigênio reduzidos. Dessa forma, os dispositivos ZnO/ITO e ZnO/Pt também foram tratados termicamente.

As amostras ZnO(3h)/ITO e ZnO(3h)/Pt foram tratadas a 500 °C por 30 min em ambiente rico em oxigênio, e em seguida foram realizadas medidas elétricas. Para o dispositivo Pt/ZnO(3h)/Pt, a tensão foi aumentada de 0 a 10 V para a observação do processo de formação, porém um comportamento de corrente não ôhmico foi obtido (figura 64). Esse fato é característico de desarmadilhamentos de elétrons em níveis mais profundos devido à aplicação de tensão elétrica, e à medida que a tensão aumenta, mais elétrons vão possuir energia suficiente para serem desarmadilhados e irem para a banda de condução, causando a mudança de comportamento da curva I - V após 3 V. Em torno de 6 V um RESET é observado, indicando a ruptura dos filamentos condutores. A não observação de novos processos de formação na varredura de tensão seguinte indica que o RESET foi causado por efeito Joule.

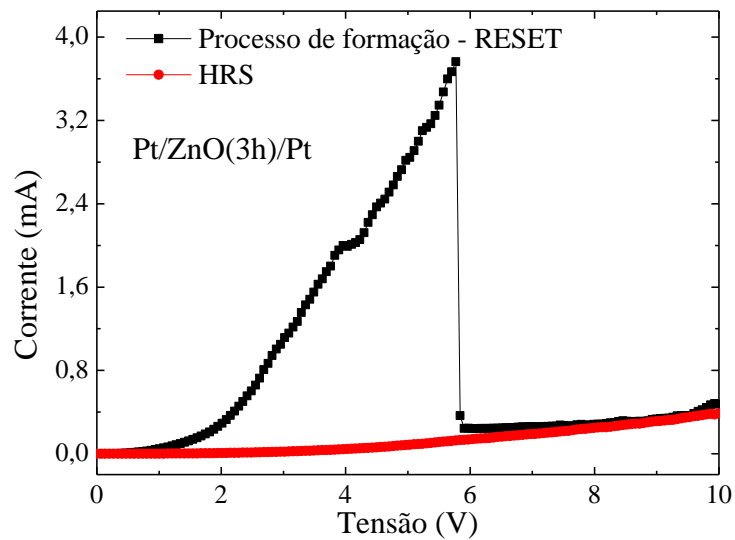


Figura 64 – Curva I - V do dispositivo Pt/ZnO(3h)/Pt. O processo de formação, RESET e o estado HRS podem ser observados.

A figura 65 apresenta os resultados das medidas elétricas para o dispositivo Pt/ZnO(3h)/ITO tratado termicamente. A curva I - V mostra a comutação resistiva do estado isolante para condutor (HRS \rightarrow LRS) devido ao processo de formação filamentar em torno de -10 V. O dispositivo ao comutar para o estado LRS apresentou ótima linearidade da curva I - V , ilustrando o mecanismo de condução filamentar, contudo na região de tensões positivas maiores que 10 V, uma instabilidade da corrente pode ser observada. Varrendo-se a tensão até o limite de operação do dispositivo (~ 18 V) nenhum processo de RESET foi observado, indicando um caminho condutor fortemente formado. No entanto, varrendo-se novamente a tensão de -10 a 20 V observa-se um aumento da condutividade devido a uma maior inclinação da reta. Esse fato é explicado como sendo um mecanismo associado à fortes caminhos

condutores, na qual a inversão de polaridade e consequentemente o retorno dos íons de oxigênio, não são o suficiente para que haja a comutação do estado LRS para HRS através do rompimento (destruição parcial) do filamento. Apesar do tratamento térmico ter sido realizado, é possível que a amostra não tenha possuído boa homogeneização dos íons de oxigênio, e dessa forma, ao se aplicar o campo elétrico externo o processo de formação filamentar buscou caminhos preferenciais ao longo da matriz do ZnO com menor resistência, ou seja, caminhos com maior quantidade de vacâncias de oxigênio, uma vez que nesta hipótese, houve maior concentração de átomos de oxigênio em alguns clusters no interior da matriz deixando regiões ainda ricas em vacâncias, o que favoreceu ao mecanismo de formação e não o processo de RESET.

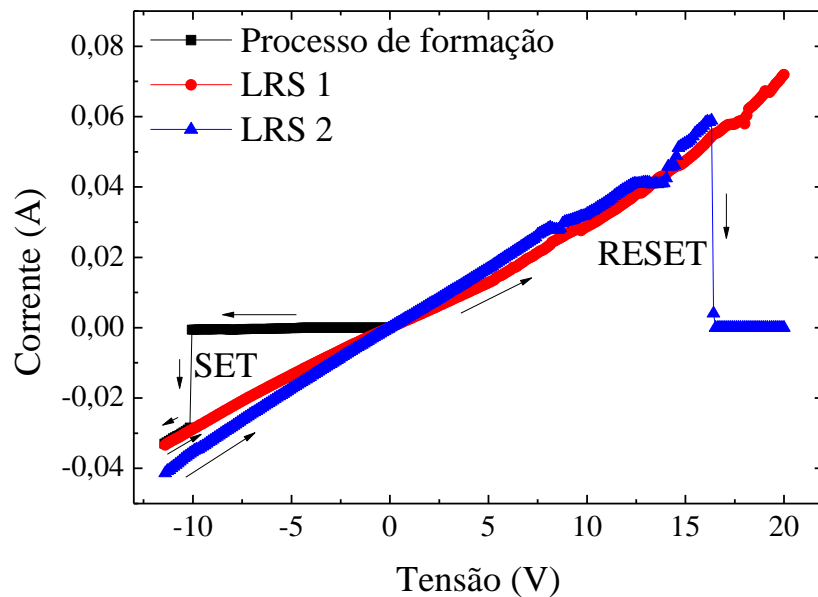


Figura 65 – Curva I - V do dispositivo Pt/ZnO(3h)/ITO tratado termicamente a 500 °C por 3h. Setas indicam o sentido da varredura da tensão.

Um teste de retenção do estado de memória resistiva foi realizado para o dispositivo Pt/ZnO(3h)/ITO (figura 66). Antes do processo de formação uma tensão constante de 5 V foi aplicada no dispositivo, e então a corrente foi medida em função do tempo. Inicialmente, no estado ainda isolante (HRS), o dispositivo apresentou resistência instável e oscilante entre $1 \times 10^9 \Omega$ e $2 \times 10^9 \Omega$, porém após o processo de formação observou-se resistências na ordem de $10^0 \Omega$, fornecendo assim, uma razão $\frac{R_{OFF}}{R_{ON}} \propto 10^9$. Razões maiores que 10^4 já são suficientes para bom discernimento entre estados resistivos, fato este que favorece a aplicabilidade do dispositivo como memória resistiva. Esse resultado também deixa, de forma clara, a aplicação desse dispositivo como memória resistiva, uma vez que seu estado de

resistência antes e depois do processo de formação possui ótimo grau de estabilidade e de não sobreposição dos estados.

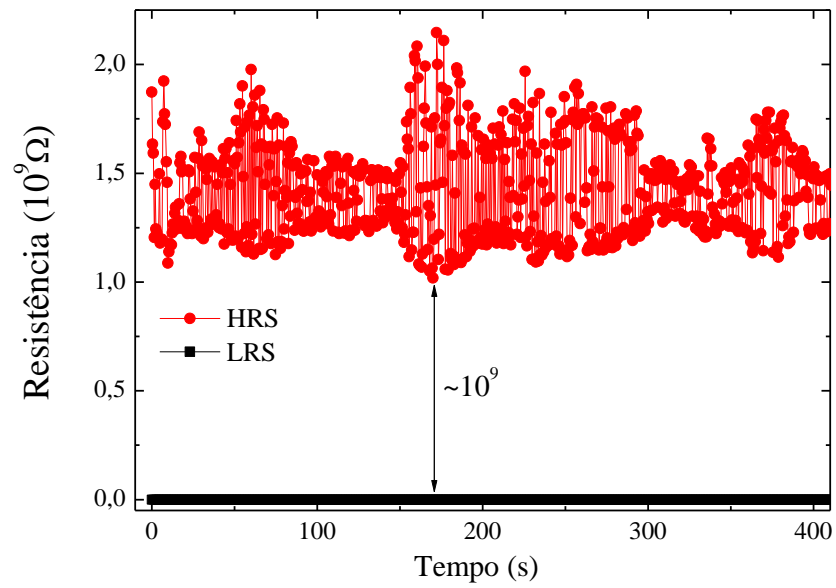


Figura 66 – Curva de retenção do estado de resistência para o dispositivos Pt/ZnO(3h)/ITO em função do tempo.

5 CONCLUSÕES

Neste estudo, os dispositivos Pt/ZnO(*t*)/ITO e Pt/ZnO(*t*)/Pt depositados via *sputtering* em substratos de vidro com geometria tipo capacitor apresentaram grau de cristalinidade dependente do tempo de deposição. As amostras crescidas com tempo de deposição $t > 30$ min apresentaram picos de difração de raios X crescentes em função de t , ao passo que os dispositivos com $t < 30$ min não apresentaram picos de difração. Para o dispositivo com eletrodo inferior de Pt foram observados outros planos cristalinos quando $t = 3$ h, indicando que o filme de ZnO crescido sobre este eletrodo possuiu qualidade cristalina inferior se comparado ao filme de ZnO crescido sobre a camada óxida de ITO. O comportamento da comutação resistiva nos testes unipolares e bipolares antes do tratamento térmico indicou que o mecanismo de comutação entre os estados HRS e LRS se deu por criação e destruição filamental em todas as amostras crescidas sobre ITO e Pt. O processo de formação apresentou V_{set} possuindo dependência com o tempo de deposição, na qual uma menor espessura da camada de ZnO resultou em menores filamentos conectando um eletrodo a outro, então menores tensões elétricas também foram suficientes para a formação filamental. Também foi observado que o eletrodo inferior de Pt apresentou SET em tensões ligeiramente menores que a tensão V_{set} nos dispositivos com ITO. Em todos os processos de RESET, o mecanismo de comutação do estado LRS para HRS se deu por efeito Joule de forma destrutiva. Nos testes unipolares altas correntes ($\sim 10^2$ mA) destruíram o caminho condutor devido ao alto aquecimento, gerando um efeito fusível, na qual após o RESET não foi possível a comutação de volta para o estado LRS. No entanto, nos testes bipolares o campo elétrico contrário ao aplicado no processo de formação resultou num RESET induzido, de mesma forma, pelo efeito Joule. Fato justificado por um desbalanço na quantidade adequada de vacâncias de oxigênio presentes na matriz do ZnO de todas as amostras. Ainda foi percebido que os dispositivos que sofreram tratamento em ambiente rico em O₂ não apresentaram mudanças significativas nos testes unipolares e bipolares. Para o dispositivo com Pt como eletrodo inferior foi observado que a amostra não apresentou comutação resistiva, uma vez que nenhum SET foi observado, provavelmente devido à uma baixa concentração de oxigênio persistente na amostra que não foi suprimida pelo tratamento térmico. Por outro lado, o dispositivo com ITO como eletrodo inferior apresentou processo de formação bem definido com valor de V_{set} sendo o dobro do valor para antes do tratamento térmico, indicando que houve aumento da concentração de oxigênio na matriz do ZnO.

Dessa forma, foi possível notar que a comutação resistiva dependeu da relação espessura-cristalinidade da camada de ZnO com relação ao processo criação/ruptura dos filamentos condutores. Além disso, os comportamentos bipolares não sofreram transições para comportamentos unipolares ao aumentar o limite de corrente (CC), tendo em vista que em todas as medidas de comutação resistiva as comutações HRS \rightarrow LRS foram observadas, tão bem quanto de LRS \rightarrow HRS, contudo novas comutações não puderam ser observadas. Neste trabalho, o papel do óxido de zinco como meio isolante foi analisado, onde o grau de condutividade desse meio associado pela alta quantidade de vacâncias de oxigênio possuiu papel fundamental no desempenho da criação e destruição dos filamentos em ambos os comportamentos de CR. Entretanto, os dispositivos aqui analisados apresentaram excelentes desempenho como memórias resistivas não regraváveis, por apresentarem tensão de formação filamental entre 0 e 5 V e estados de resistência HRS e LRS bem definidos.

6 PERSPECTIVAS FUTURAS

Com o intuito de estabelecer uma melhor estequiometria aos filmes finos de ZnO, ao que se refere a proporção Zn:O (1:1), serão preparadas novas amostras crescidas num sistema de *sputtering* com aplicação de fluxo de oxigênio durante as deposições em cooperação com a Universidade Federal de Pernambuco.

Para eliminar contaminações de carbono durante as deposições dos filmes finos de ZnO, um rigoroso sistema de controle de qualidade será aplicado, como limpeza da câmara de deposição do sistema de *sputtering*, limpeza das vias de condução dos gases antes das deposições, fazer *sputtering* do alvo de ZnO por maior tempo antes da deposição para eliminar impurezas superficiais do alvo. Além disso, novas rotas de limpeza dos substratos serão seguidas, com possíveis escolhas de novos substratos, como substratos flexíveis para pesquisas futuras em memórias flexíveis.

Também serão construídos novos dispositivos, na qual os eletrodos superiores serão depositados sobre uma máscara metálica contendo orifícios de 2 μm de diâmetro, com o objetivo de eliminar quaisquer influências relativas aos contatos elétricos. Serão utilizados também substratos de Pt para aumentar a taxa de oxidação com possíveis aplicações de temperatura $> 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Para melhor investigar o real papel dos eletrodos nas formas de criação e destruição dos filamentos, dispositivos com estrutura metal/ZnO/metal serão construídos, na qual o metal a ser escolhido será elementos com funções trabalhos maiores e menores que o metal do eletrodo inferior. O objetivo é verificar a possibilidade de alcançar comutações resistivas baseadas em migrações catiônicas e, portanto, avaliar o papel do ZnO como memória resistiva, comparado aos resultados por migrações aniônicas apresentados nesta dissertação.

Outra proposta é também realizar medidas de curvas $I-t$ para verificar o tempo necessário para o SET ocorrer à tensões fixas, e dessa forma analisar a velocidade da formação do caminho condutor. Essas medidas podem ajudar a compreender de que forma a matriz do ZnO pode estar influenciando a CR, uma vez que através das leis de difusão é possível determinar gradientes de concentração de vacâncias de oxigênio (responsáveis pelo processo de formação) em função da espessura do filme.

Utilizar o limitador de corrente (CC) parâmetro do crescimento filamentar, pois com maiores CC implica em filamentos mais calibrosos que necessitam, portanto, de amostras

mais ricas em oxigênio para causar RESETs não destrutivos. Ao se controlar a espessura desses filamentos, é possível controlar estados mais (ou menos) resistivos em aplicações de memórias multibits.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CHUA, L. O. Memristor - The Missing Circuit Element. **IEEE Transactions on Circuit Theory**, 5, 1971. 507-519.
2. YANG, J. J.; STRUKOV, D. B.; STEWART, D. R. Memristive devices for computing. **Nature Nanotechnology**, 8, 2013. 13-24.
3. STRUKOV, D. B. et al. The missing memristor found. **Nature**, 453, 2008. 80-83.
4. WASER, R.; AONO, M. Nanoionics-based resistive switching memories. **Nature Materials**, 6, 2007. 833-840.
5. HICKMOTT, T. W. Low-frequency negative resistance in thin anodic oxide films. **Journal of Applied Physics**, 33, 1962. 2669-2682.
6. SANTOS, D. A. A.; ZENG, H.; MACÊDO, M. A. Resistive switching, An investigation of the bipolar-unipolar transition in Co-doped ZnO thin films. **Materials Research Bulletin**, 66, 2015. 147-150.
7. ZHANG, R. et al. Transparent amorphous memory cell: A bipolar resistive switching in ZnO/Pr(0.7)Ca(0.3)MnO(3)/ITO for invisible electronics application. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 406, 2014. 102-106.
8. KIM, M. C. et al. Effect of Doping Concentration on Resistive Switching Behavior of Cu-doped ZnO films. **Journal of The Korean Physical Society**, 59, n. No. 2, 2011. 304-307.
9. KANG, Y. H. et al. Thickness dependence of the resistive switching behavior of nonvolatile memory device structure based on undoped ZnO films. **Solid State Communications**, 151, 2011. 1739-1742.
10. HU, W. et al. Bipolar and tri-state unipolar resistive switching behaviors in Ag/ZnFe₂O₄/Pt memory devices. **Applied Physics Letters**, v. 101, 063501, p. 1-4, 2012.
11. LEE, S. et al. Coexistence unipolar and bipolar resistive switching characteristics in ZnO thin films. **Journal of Applied Physics**, v. 108, p. 076101, 2010.
12. SIMMONS, J. G.; VERDERBER, R. R. New conduction and reversible memory phenomena in thin insulating films. **Proc. R. Soc. Lond**, A 301, 1967. 77-102.
13. ASAMITSU, A. et al. Current switching of resistive states in magnetoresistive manganites. **Nature**, 388, 1997. 50-52.
14. FORS, R.; KHARTSEV, S. I.; GRISHIN, A. M. Giant resistance switching in metal-insulator-manganite junctions: evidence for Mott transition. **Physical Review B**, 71, 2005. 0454305.
15. KIM, D. S. et al. Colossal electroresistance mechanism in a Au/Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃/Pt sandwich structure: evidence for a Mott transition. **Physical Review B**, 74, 2006. 174430.
16. MEIJER, G. I. et al. Valence states of Cr and the insulator-to-metal transition in Cr-doped SrTiO₃. **Physical Review B**, 72. 155102.
17. ESAKI, L.; LAIBOWITZ, R. B.; STILES, P. J. Polar switch. **IBM Tech. Discl. Bull**, 13, 1971. 2161.
18. KOHLSTEDT, H. et al. Theoretical current-voltage characteristics of ferroelectric tunnel junctions. **Physical Review B**, 72, 2005. 125341.
19. TSYMBAL, E. Y.; KOHLSTEDT, H. Tunneling across a ferroelectric. **Science**, 313, 2006. 181-183.
20. YANG, Y. et al. Observation of conducting filament growth in nanoscale resistive memories. **Nature Commun.**, 3, 2012. 732.

21. YAO, J. et al. In situ imaging of the conducting filament in a silicon oxide resistive switch. **Sci. Rep.**, 2, 2012. 242.
22. SZOT, K. et al. Switching the electrical resistance of individual dislocations in single-crystalline SrTiO₃. **Nature Materials**, 5, 2006. 312.
23. YASUHARA, R. et al. Inhomogeneous chemical states in resistance-switching devices with a planar-type Pt/CuO/Pt structure. **Appl. Phys. Lett.**, 95, 2009. 12110.
24. CHEN, X. et al. Spatially extended nature of resistive switching in perovskite oxide thin films. **Appl. Phys. Lett.**, 89, 2006. 63507.
25. SZOT, K. et al. Nanoscale resistive switching in SrTiO₃ thin films. **Phys. Status Solidi**, 1. R86.
26. ROSSEL, C. et al. Electrical current distribution across a metal–insulator–metal structure during bistable switching. **J. Appl. Phys.**, 90, 2001. 2892.
27. CHOI, B. J. et al. Resistive switching mechanism of TiO₂ thin films grown by atomic-layer deposition. **Journal of Applied Physics**, 98, 2005. 033715.
28. SZOT, K. et al. Localized metallic conductivity and self-healing during thermal reduction of SrTiO₃. **Phys. Rev. Lett.**, 88, 2002. 75508-1.
29. NARAYAN, J.; WEEKS, R. A.; SONDER, E. Aggregation of defects and thermal-electric breakdown in MgO. **J. Appl. Phys.**, 49, 1978. 5977.
30. CHEN, A. Electronic effect resistive switching memories. **ITRS Emerging Memory Workshop White Paper**, 2010.
31. KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**. 8^a. ed. California: John Wiley & Sons, Inc., 2005.
32. CHEN, S.; WU, J. Unipolar resistive switching behavior of BiFeO₃ thin films prepared by chemical solution deposition. **Thin Solid Films**, v. 519, p. 499-504, 2010.
33. YANG, J. J. et al. The mechanism of electroforming of metal oxide memristive switches. **IOP Publishing Nanotechnology**, v. 20, 215201 (9pp), 2009.
34. ODAGAWA, A. et al. Colossal electroresistance of a Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ thin film at room temperature. **Physical Review B**, v. 70, n. 224403, 2004.
35. YANG, Y. C. et al. Switching mechanism transition induced by annealing treatment in nonvolatile Cu/ZnO/CuZnO/Pt resistive memory: From carrier trapping/detrapping to electrochemical metallization. **Journal of Applied Physics**, v. 106, n. 123705, 2009.
36. BECK, A. et al. Reproducible switching effect in thin oxide films for memory applications. **Applied Physics Letters**, v. 77, n. 1, p. 139, 2000.
37. MOTT, N. F. Metal-insulator transition. **Rev. Mod. Phys.**, v. 40, n. 677, 1968.
38. ASAMITSU, A. et al. Current switching of resistive states in magnetoresistive manganites. **Nature**, v. 388, n. 50, 1997.
39. CONTRERAS, J. R. et al. Resistive switching in metal-ferroelectric-metal junctions. **Applied Physics Letters**, v. 83, n. 22, 2003.
40. FOWLER, H. A.; DEVANEY, J. E.; HAGENDORN, J. G. Growth model for filamentary streamers in an ambient field. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, v. 10, n. 1, p. 73-79, 2003.
41. HIROSE, Y.; HIROSE, H. Polarity-dependent memory switching and behavior of Ag dendrite in Ag-photodoped amorphous As₂S₃. **Journal of Applied Physics**, v. 47, p. 2767-2772, 1976.
42. KIM, K. M.; JEONG, D. S.; HWANG, C. S. Nanofilamentary resistive switching in

- binary oxide system; a review on the present status and outlook. **Nanotechnology**, v. 22, n. 254002 (17pp), 2011.
43. QI, J. et al. Multimode resistive switching in single ZnO nanoisland system. **Scientific Reports**, v. 3:2405, p. 1-6, 2013.
 44. HEILAND, G.; MOLLWPO, E.; STOCKAMNN, F. **Solid state physics series**. 2º. ed. San Diego: Academic Press, 1958.
 45. CANTO, E. L. **Minerais, minérios, metais: de onde vem? Para onde vão?** São Paulo: Moderna, 1996.
 46. ZIAUL, R. K. et al. Optical and strctural properties of ZnO thin films fabricated by sol-gel method. **Scientific Research Advanced Science and Applications**, v. 2, p. 340-345, 2011.
 47. WANG, Z. L. Zinc oxide nanostructure: growth, properties and applications. **Journal of physics-Condensed Matter**, Westerville, v. 16, p. 829-858, 2004.
 48. ONODERA, A.; TAKESADA, M. Electronic ferroelectricity in II-IV semiconductor ZnO. **Materials Science: Advances in Ferroelectrics**, 2012.
 49. MELO, A. H. N.; SILVA, P. B.; MACÊDO, M. A. Structural, optical and electrical properties of ZnO/Nb/ZnO multilayers thin films. **Advanced Materials Research**, v. 975, p. 238-242, 2014.
 50. KUKREJA, L. M.; DAS, A. K.; MISRA, P. Studies on nonvolatiles resistance memory switching in ZnO thin films. **Bulletin Materials Science**, v. 32, n. 3, p. 247-252, 2009.
 51. SEO, S. et al. Reproducible resistance switching in polycrystalline NiO films. **Applied Physics Letters**, v. 85, 5655, 2004.
 52. CHANG, W. Y. et al. Unipolar resistive switching characteristics of ZnO thin films for nonvolatile memory applications. **Applied Physics Letters**, v. 92, 022110, 2008.
 53. SEO, J. J. et al. Characteristics of ZnO thin film for the resistive random access memory. **Materials Research Society**, v. 1250, n. G12-16, 2010.
 54. LIDE, D. R. **CRC handbook on chemistry and physics**. Florida: CRC press, 2008.
 55. BAE, S. et al. Bipolar switching behavior of ZnOx thin films deposited. **Electronic Materials**, v. 44, n. 11, 2015.
 56. OHRING, M. **Materials science of thin films**. Burlington, MA: Academic Press, v. 2, 2001.
 57. BARBOSA, J. C. P. **Diagnóstico das espécies ativas do plasma usado em tratamentos termoquímicos do titânio**. Universidade Federal do Rio Grande do Norte: Tese de doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais. Rio Grande do Norte. 2011.
 58. FILHO, S. E. **Magnetron sputtering planar construção e aplicação**. Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Federal de Campinas. Dissertação de Mestrado em Física. Campinas - SP. 1991.
 59. CHAVES, M. **Efeito da pressão em filmes finos de ZnO:Al por RF magnetron sputtering reativo**. Universidade Estadual Paulista. Dissertação de mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais Eletrônicos e Fotônicos. Sorocaba - SP. 2014.
 60. SANTOS, T. M. **Ferromagnetismo diluído de semicondutores mistos CeO₂-ZnO:M (M=Fe, Co, Ni)**. Universidade Federal de Sergipe: Tese de Doutorado em Física. São Cristóvão - SE, p. 123. 2012.
 61. CULLITY, B. D. **Elements of X-ray diffraction**. Massachusetts: Hardcover, v. 2, 1978.
 62. ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Solid State Physics**. Saunders. Florida. 1976.

63. COLTHUP, N. B.; DALY, L. H.; WIBERLEY, S. E. **Introduction to infrared and raman spectroscopy**. Boston: Academic Press, v. 3, 1990.
64. HAN, Y. et al. Influences of electrodes materials on the resistive memory switching properties of ZnO_xS_{1-x}:Mn thin films. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 13(9):6208-11, 2013.
65. TAABOUCHE, A. et al. Effect of substrates on the properties of ZnO thin films grown by pulsed laser deposition. **Advanced in Materials Physics and Chemistry**, v. 3, p. 209-213, 2013.
66. GOPALAKRISHNAN, N. et al. Influence of substrate and film thickness on structural, optical and electrical properties of ZnO thin films. **Cryst. Res. Technol.**, v. 46, n. 4, p. 361-367, 2011.
67. GAO, C. et al. Tri-state bipolar resistive switching behavior in a hydrothermally prepared epitaxial BiFeO₃. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 649, p. 694-698, 2015.
68. ASMAR, R. A. et al. Characterization and Raman investigations on high-quality ZnO thin films fabricated by reactive electron beam evaporation technique. **Journal of Crystal Growth**, v. 279, p. 394-402, 2005.
69. TAPILY, K. et al. Raman spectroscopy of ZnO thin films by atomic layer deposition. **ECS Transactions**, v. 33, n. 2, p. 117-123, 2010.
70. YAHIA, S. B. et al. Raman study of oriented ZnO thin films deposited by sol-gel method. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 71, p. 1234-1238, 2008.
71. PULKER, H. K. **Coating on glass**. 2. ed. Liechtenstien, University of Innsbruck Austria: Elsevier, 1999.